

Hans Peter Opitz

UNTERSUCHUNGEN ÜBER
DIMETHYLSULFOXYD - KOMPLEXVERBINDUNGEN
VON ÜBERGANGSMETALLEN

Frankfurt am Main 1962

1963



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Untersuchungen über
Dimethylsulfoxyd-Komplexverbindungen
von Übergangsmetallen.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe Universität
zu Frankfurt am Main,
vorgelegt von
Hans Peter Opitz
aus Freiburg/Schlesien.

1962.

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main.



Dekan Prof. Dr. T. Wieland
1. Gutachter Prof. Dr. H. L. Schläfer
2. Gutachter Prof. Dr. H. Hartmann

Tag der mündlichen Prüfung 25. Februar 1963

INHALTS ÜBERSICHT

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	Seite 4
2. PRÄPARATIVER TEIL	5
2.1. Darstellung der reinen Substanzen	
DMSO-Verbindungen	5
2.2. Analysenmethoden / Analytik	7
2.3. Reinigung der Lösungsmittel	8
3. EXPERIMENTELLER TEIL	14
3.1. Vergleichende Untersuchungen	14
3.1.1. Untersuchungsmethoden	14
3.1.1.1. Löslichkeitsmessungen	14
3.1.1.2. Abbauversuche	15
3.1.1.3. Spektralphotometrische Messungen	15
3.1.1.3.1. Absorptionsmessungen	15
3.1.1.3.2. Reflexionsmessungen	16
3.1.2. Meßergebnisse	16
3.1.2.1. Löslichkeitsmessungen	16
3.1.2.2. Abbauversuche	30
3.1.2.3. Spektralphotometrische Messungen	32
3.1.2.3.1. Absorptionsmessungen	32
3.1.2.3.2. Reflexionsmessungen	44
3.2. Messungen am Gleichgewicht CrCl_3 -DMSO	49
3.2.1. Untersuchungsmethoden	49
3.2.1.1. Spektralphotometrische Messungen	49
3.2.1.2. Leitfähigkeitsmessungen	49
3.2.2. Meßergebnisse	50
3.2.2.1. Spektralphotometrische Messungen	50
3.2.2.2. Leitfähigkeitsmessungen	53
4. DISKUSSION	56
4.1. Vergleich der verschiedenen DMSO-Komplexe	56
4.2. Gleichgewicht CrCl_3 -DMSO	58
5. ZUSAMMENFASSUNG	66
6. LITERATUR	68
7. ANHANG	70

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

In einer vorangegangenen Arbeit von Schläfer und Schaffer-nicht⁽¹⁾ wurde über Dimethylsulfoxyd (DMSO) als Lösungsmittel berichtet. Es wurden die physikalischen Eigenschaften, das Verhalten gegen anorganische Verbindungen und die Leitfähigkeiten bestimmter Salze in DMSO untersucht. Außerdem wurden die Molekülsymmetrie und die Bindungsverhältnisse diskutiert, sowie in der Literatur vorhandene Ergebnisse zusammengetragen.

In diesem Zusammenhang wurde auch das Lösungsvermögen für anorganische Verbindungen ermittelt und dabei die Beobachtung gemacht, daß beim Abkühlen heißer Lösungen von Hydraten der Übergangsmetallsalze in DMSO Verbindungen kristallisierten, die den eingesetzten Substanzen in ihrer äußeren Beschaffenheit nicht entsprachen. Orientierende Versuche zeigten, daß es sich bei den kristallisierten Verbindungen nicht mehr um Hydrate, sondern um DMSO-Solvate handelte.

Damit war der Ansatzpunkt für eine fortführende Arbeit gegeben. Es sollten systematisch DMSO-Solvate der Halogenide, Nitrate und Perchlorate der ersten Übergangsmetallperiode präpariert und diese nach verschiedenen Gesichtspunkten untersucht werden. Vorgeesehen waren qualitative Löslichkeitsuntersuchungen in verschiedenen Lösungsmitteln und quantitative Bestimmung der Löslichkeiten der Ni^{2+} und Cr^{3+} Salzreihen. Qualitative Abbauprobeversuche zur Beantwortung der Frage, ob auch Verbindungen mit geringerem DMSO-Gehalt existieren, sowie spektralphotometrische Messungen an Lösungen der Perchloratverbindungen und des Chromchlorids in DMSO sollten das Bild abrunden.

2. PRÄPARATIVER TEIL

2.1. Darstellung der reinen Substanzen/DMSO-Verbindungen

Die Darstellung der reinen Dimethylsulfoxydverbindungen geschieht in der in Abbildung 1 dargestellten Apparatur. In den unteren Kolben K_2 wird eine bestimmte Menge der wasserhaltigen oder wasserfreien Ausgangssubstanz eingewogen und mit dem in Tabelle 1 angegebenen Volumen destillierten Dimethylsulfoxydes versetzt. Wenn durch vorsichtiges Erwärmen alles in Lösung gebracht ist, saugt man unter gelindem Erhitzen durch Hahn 1 das eingebrachte Wasser mit der Wasserstrahlpumpe ab.

Ist das Wasser vertrieben, wird Hahn 1 geschlossen, die Apparatur um 180° gedreht und die heiße Lösung mit getrocknetem Stickstoff, der durch Hahn 2 eingeleitet wird, durch die Fritte F gedrückt. Das Filtrat kann nun zur Kristallisation sich selbst überlassen werden. Um jedoch eine durch Übersättigung bedingte plötzliche Kristallisation der Lösung zu vermeiden, empfiehlt es sich, folgenden Weg zu beschreiten. Wenn sich die filtrierte Lösung auf etwa 50°C abgekühlt hat, wird die schräg gestellte Apparatur solange geschüttelt, bis ein Tropfen an der Kolbenwand hängen bleibt. Durch langsames Auftropfen einer Kältemischung von Methanol-Kohlendioxyd von außen wird dieser ausgefroren und vorsichtig in die Oberfläche der Lösung gebracht, wo er wie ein Kristallisationskeim eine langsame Kristallisation bewirkt.

Nach drei bis vier Stunden wird durch abermaliges Drehen des Reaktionsgefäßes die Kristallisation auf der Fritte im Stickstoffstrom abgesaugt.

Abänderungen dieser Vorschrift sind in einigen speziellen Fällen erforderlich. Bei der Herstellung der Chrombromidverbindung muß infolge Unlöslichkeit des $\text{CrBr}_3 \cdot 6\text{DMSO}$ in DMSO nach dem Auflösen des Hydrates filtriert und erst danach das Wasser abgetrieben werden. Da die Kristallisation bereits während des Abziehens des Wassers beginnt, ist zur Vermeidung starker Überhitzung das Erwärmen auf dem Wasserbad angebracht.

Bei der Präparation der Perchloratverbindungen ist es zweckmäßig, die aus den entsprechenden Karbonaten, Hydroxyden oder Oxyden hergestellten Hydrate nicht zu kristallisieren, sondern die konzentrierten wässrigen Lösungen einzusetzen. Es ist peinlich

darauf zu achten, daß keine überschüssige Perchlorsäure mehr in Lösung ist, da diese mit DMSO explosionsartig reagiert.

Bei der Herstellung des $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ aus wasserfreiem Chromchlorid ist zum Auflösen eine Spur Zinkstaub zuzusetzen.

Zur Darstellung des $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{DMSO}$ wird eine Lösung von $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DMSO}$ in DMSO mit einer Lösung von entwässertem LiCl in DMSO versetzt. Der sich bildende grüne Niederschlag wird im Stickstoffstrom abgenutscht und mit DMSO gewaschen.

Die nach einem der obigen Verfahren hergestellten Verbindungen werden im Vakuumexsikkator über Kieselgel getrocknet. Infolge des geringen Dampfdruckes von DMSO bei Raumtemperatur kann die Trocknung zwei bis drei Wochen in Anspruch nehmen.

Zur Präparation der DMSO-Verbindungen wurden in der vorliegenden Arbeit die von E. Merck, Darmstadt, angebotenen Substanzen der Reinheit p.a. bzw. DAB 6 benutzt.

In Tabelle 2 sind die nach den obigen Methoden dargestellten Solvate eingetragen und den von Cotton und Francis ⁽²⁾ präparierten Substanzen sowie den oberhalb 0°C beständigen Hydraten gegenübergestellt.

Tabelle 1 : Präparationsangaben zur Herstellung von Metallsalz-DMSO-Verbindungen.

	Cr	Fe	Mn	Co	Ni	Cu
Cl	6 50 0 80	6 30 0 60	4 30 -	6 30 -	6 35 -	2 30 -
Br	6 50	-	4 60	0 50	6 60	0 70
J	-	-	0 50	0 50	6 50	-
NO_3	9 50	9 50	6 50	6 50	6 30	-
ClO_4	6 50	- 75	- 60	- 70	- 65	- 60

Die erste Zahl jeder Spalte gibt an, auf welches Hydrat sich die Angabe bezieht.

Die zweite Zahl jeder Spalte zeigt, wieviel ml DMSO für 10 Gramm eingewogenes Salz zu verwenden sind.

Bei den Perchloraten, außer beim Chrom, beziehen sich die Werte auf 10 Gramm wasserfreies Salz in wässriger Lösung.

2.2. Analysenmethoden/Analytik

Die Metalle Mn, Co, Ni und Cu wurden auf komplexometrischem Wege bestimmt. Als Vorschrift diente die von E. Merck, Darmstadt, herausgegebene Broschüre "Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex."

Zur Ermittlung des Chromwertes war die nachstehende Methode die geeignetste. Die Chromsalzlösung - man wählt die Einwaage so, daß etwa 20 mg Chrom enthalten sind - wird mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, etwa 0,5 g Ammoniumperoxydisulfat sowie einer Spur Silbernitrat versetzt und zum Sieden erhitzt. Da das Dimethylsulfoxyd auch Oxydationsmittel verbraucht, muß solange Ammoniumperoxydisulfat zugesetzt werden, bis sich die Lösung infolge der Bildung von Chromat gelb färbt. Danach sind noch einmal 0,5 g zuzusetzen. Der Überschuß an Peroxydisulfat ist durch einstündiges Kochen zu vernichten. Nach dem Abkühlen der Lösung werden 6 ml Phosphorsäure (p.a., d=1,4) zugegeben, dann wird mit gestellter 0,1 n Fe(II)-Salzlösung (Mohr'sches Salz) gegen Diphenylamin titriert.

Zur Analyse des Eisens wurde auf die übliche Weise mit Zn(II)-chlorid-Lösung zu Fe(II) reduziert, das überschüssige Zn(II)-chlorid mit Hg(II)-chlorid beseitigt und in stark salzsaurer Lösung mit gestellter 0,1 n Ce(IV)-sulfat-Lösung gegen Ferroin als Indikator titriert.

Zur Bestimmung der Halogenide Chlorid, Bromid und Jodid war die maßanalytische Methode naheliegend. Zur Durchführung der Analysen diente ein automatisches Titriergerät vom Typ "Sargent Monitor".

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte sind nach den üblichen Verfahren der organischen Elementaranalyse ermittelt worden.⁺

Die einzelnen und gemittelten Analysenwerte sowie die berechneten sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

+) Für die Bestimmung des C- und H-Gehaltes der Verbindungen sind wir dem Analytischen Labor der Farbwerke Hoechst A.G. zu großem Dank verpflichtet.

2.3. Reinigung der Lösungsmittel

Dimethylsulfoxyd.

Wie bei Schläfer und Schaffernicht⁽¹⁾ ausführlich angegeben, wurde das Dimethylsulfoxyd durch Vakuumdestillation gereinigt.

Zur Abtrennung der leichter siedenden Bestandteile Wasser und Dimethylsulfid wird über eine ein Meter lange, mit Raschig-Ringen gefüllte Kolonne in die Vorlaufvorlage destilliert, bis das am Kopf der Kolonne befindliche Thermometer den Siedepunkt von DMSO unter dem herrschenden Druck anzeigt. Bis zu diesem Zeitpunkt gehen etwa 10% des Sumpfes über.

Durch entsprechende Umstellung der Hähne der Apparatur wird der Vorlauf vom Destilliersystem abgetrennt und das Destillat in die Vorlage für reines DMSO umgeleitet. Wenn weitere 70% des Sumpfes übergegangen sind, bricht man die Destillation ab.

$$K_p(22) = 90^{\circ}\text{C}$$

Tetrahydrofuran.

Die Reinigung des Tetrahydrofuran geschah in der von Pestemer angegebenen Weise⁽⁵⁾.

Das Tetrahydrofuran wird mit reichlich KOH-Plätzchen versetzt und geschüttelt. In die durch Dekantieren abgetrennte obere Phase bringt man etwa 1/7 ihres Gewichtes KOH-Plätzchen und kocht unter Feuchtigkeitsabschluß etwa eine Stunde unter Rückfluß. Danach destilliert man die dekantierte Phase über, indem man 15% Vorlauf abtrennt und 20% im Sumpf beläßt. Zur völligen Wasserfreiheit wird über Natriumdraht getrocknet und nochmals destilliert.

$$K_p(760) = 66^{\circ}\text{C}$$

Acetonitril

Zur Absolutierung von Acetonitril diene das von Walden und Birr beschriebene Verfahren⁽⁶⁾.

Das Acetonitril wird mit Phosphorpentoxyd versetzt, geschüttelt und unter Feuchtigkeitsabschluß destilliert. Man wiederholt dieses Verfahren sooft, bis sich das Phosphorpentoxyd nicht mehr

verfärbt. Anschließend wird einmal über entwässertem Kaliumkarbonat und schließlich ohne Zusatz destilliert, wobei jeweils auf Feuchtigkeitsausschluß zu achten ist.

$$K_p(760) = 81,60^{\circ}\text{C}$$

Methanol.

Nach Lund und Bjerrum⁽⁷⁾ bzw. Bjerrum und Zechmeister⁽⁸⁾ werden 75 ml Methanol mit 5 g Magnesiumspänen und 0,5 g Jod versetzt und zur Reaktion gebracht. Danach werden 900 ml Methanol zugesetzt. Nachdem man eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht hat, wobei auf Feuchtigkeitsausschluß zu achten ist, wird abdestilliert.

$$K_p(760) = 64,51^{\circ}\text{C}$$

Dimethylformamid.

Zur Reinigung des Dimethylformamid werden 85 g des Lösungsmittels mit 10 g Benzol und 4 g Wasser versetzt. Nach gründlichem Durchschütteln wird diese Mischung fraktioniert. Im Vorlauf geht ein Gemisch von Benzol und Wasser mit eventuellen Aminverunreinigungen des Dimethylformamid über. Danach wird im Vakuum sehr reines Dimethylformamid überdestilliert.⁽⁹⁾

$$K_p(39) = 76^{\circ}\text{C}$$

Tabelle 2 : Metallsalz -

Zentralion	gemäß 2.1. präparierte Verbindungen	
Cr^{3+}	$\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{DMSO}$ $\text{CrBr}_3 \cdot 6\text{DMSO}$ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{DMSO}$ $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DMSO}$	grauviolette Kristalle grünes Kristallpulver grünes Kristallpulver grüne Kristalle dunkelgrüne Kristalle
Fe^{3+}	$\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{DMSO}$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{DMSO}$ $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DMSO}$	gelbes Kristallpulver gelbe Kristalle braune Kristalle
Mn^{2+}	$\text{MnCl}_2 \cdot 3\text{DMSO}$ $\text{MnBr}_2 \cdot 6\text{DMSO}$ $\text{MnJ}_2 \cdot 6\text{DMSO}$ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{DMSO}$ $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{DMSO}$	farblos-schwach grüne Krist. rosa Kristalle schwach braune Kristalle schwach braune Kristalle schwach rosa Kristalle
Co^{2+}	$\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{DMSO}$ $\text{CoBr}_2 \cdot 8\text{DMSO}$ $\text{CoJ}_2 \cdot 6\text{DMSO}$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{DMSO}$ $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 8\text{DMSO}$	tiefblaues Kristallpulver hellrote Kristalle rote Nadeln rote Kristalle rote, verfilzte Nadeln
Ni^{2+}	$\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{DMSO}$ $\text{NiBr}_2 \cdot 8\text{DMSO}$ $\text{NiJ}_2 \cdot 6\text{DMSO}$ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{DMSO}$ $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 8\text{DMSO}$	blau-grüne Kristalle grüne Kristalle grüne Kristalle grüne Kristalle grüne Kristalle
Cu^{2+}	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}$ $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{DMSO}$ $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 9\text{DMSO}$	hellgrünes Kristallpulver grün-schwach gelbe Krist. grün-blaue Kristalle

Unterstrichen sind diejenigen Hydrate, die bei 20°C als

DMSO - Verbindungen

Verb. nach Cotton u. Francis ⁽²⁾		oberhalb 0°C beständige Hydrate
CrCl ₃ ·3DMSO	lila	CrCl ₃ ·10H ₂ O; <u>6</u> H ₂ O; 4H ₂ O; 3/2H ₂ O; 1/2H ₂ O ⁽³⁾
-	-	-
-	-	CrBr ₃ ·8H ₂ O; <u>6</u> H ₂ O;
-	-	Cr(NO ₃) ₃ ·12,5H ₂ O; <u>9</u> H ₂ O; 3H ₂ O;
Cr(ClO ₄) ₃ ·6DMSO	tief grün	Cr(ClO ₄) ₃ · <u>9</u> H ₂ O;
FeCl ₃ ·2DMSO	gelb	FeCl ₃ · <u>6</u> H ₂ O; 3,5H ₂ O; 2,5H ₂ O; 2H ₂ O; ⁽³⁾
-	-	Fe(NO ₃) ₃ · <u>9</u> H ₂ O; 6H ₂ O;
Fe(ClO ₄) ₃ ·7DMSO	gelb-grün	Fe(ClO ₄) ₃ ·9H ₂ O; 6H ₂ O;
MnCl ₂ ·3DMSO	blaß gelb	MnCl ₂ · <u>4</u> H ₂ O; 2H ₂ O; ⁽⁴⁾
MnBr ₂ ·2DMSO	blaß gelb	MnBr ₂ · <u>4</u> H ₂ O; 1H ₂ O;
MnJ ₂ ·4DMSO	schwach rosa	MnJ ₂ · <u>4</u> H ₂ O; 2H ₂ O; 1H ₂ O;
-	-	Mn(NO ₃) ₂ · <u>6</u> H ₂ O; 3H ₂ O; 1H ₂ O;
Mn(ClO ₄) ₂ ·6DMSO	schwach rosa	Mn(ClO ₄) ₂ · <u>6</u> H ₂ O;
CoCl ₂ ·3DMSO	tief blau	CoCl ₂ · <u>6</u> H ₂ O; 2H ₂ O; 1H ₂ O; ⁽³⁾
CoBr ₂ ·3DMSO	tief blau	CoBr ₂ · <u>6</u> H ₂ O; 2H ₂ O; 1H ₂ O;
CoJ ₂ ·6DMSO	rot	CoJ ₂ · <u>6</u> H ₂ O; 4H ₂ O; 2H ₂ O;
-	-	Co(NO ₃) ₂ · <u>6</u> H ₂ O; 3H ₂ O; 2H ₂ O;
Co(ClO ₄) ₂ ·6DMSO	rosa	Co(ClO ₄) ₂ · <u>7</u> H ₂ O; 6H ₂ O; 5H ₂ O;
NiCl ₂ ·3DMSO	grün-blau	NiCl ₂ · <u>6</u> H ₂ O; 4H ₂ O; 2H ₂ O; ⁽⁴⁾
-	-	NiBr ₂ · <u>6</u> H ₂ O; 3H ₂ O;
-	-	NiJ ₂ · <u>6</u> H ₂ O;
-	-	Ni(NO ₃) ₂ · <u>6</u> H ₂ O; 3H ₂ O;
Ni(ClO ₄) ₂ ·6DMSO	schwach grün	Ni(ClO ₄) ₂ · <u>5</u> H ₂ O;
CuCl ₂ ·2DMSO	smaragdgrün	CuCl ₂ · <u>2</u> H ₂ O; ⁽³⁾
CuBr ₂ ·3DMSO	zitronenfarb.	CuBr ₂ · <u>0</u> H ₂ O; 4H ₂ O;
Cu(ClO ₄) ₂ ·6DMSO	schwach blau	Cu(ClO ₄) ₂ · <u>7</u> H ₂ O; 6H ₂ O; 4H ₂ O; 2H ₂ O;

Bodenkörper mit der gesättigten Lösung im Gleichgewicht sind.

Tabelle 3 : Zusammenstellung

Substanz	Metall					Halogenid		
	gef.			M.W.	ber.	gef.		
$\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$	9,45	9,42	9,44	9,44	9,47	19,01	18,95	18,97
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{DMSO}$	8,03	8,02	7,93	7,99	8,29	16,80	16,95	16,60
$\text{CrBr}_3 \cdot 6\text{DMSO}$	6,75	6,75	6,77	6,75	6,84	31,50	31,47	31,28
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{DMSO}$	7,29	7,34	7,35	7,33	7,36	-		
$\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DMSO}$	6,19	6,31	6,37	6,29	6,35	-		
$\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{DMSO}$	11,48	11,57	11,47	11,51	11,76	21,00	21,11	21,30
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{DMSO}$	7,61	7,69	7,74	7,68	7,86	-		
$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DMSO}$	7,03	7,07	7,08	7,06	6,79	-		
$\text{MnCl}_2 \cdot 3\text{DMSO}$	15,39	15,36	15,31	15,35	15,25	19,55	19,63	19,59
$\text{MnBr}_2 \cdot 6\text{DMSO}$	8,03	8,06	8,06	8,05	8,04	23,40	23,25	23,16
$\text{MnJ}_2 \cdot 6\text{DMSO}$	7,04	7,08	7,06	7,06	7,07	33,25	33,77	32,94
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{DMSO}$	8,46	8,51	8,52	8,50	8,48	-		
$\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{DMSO}$	7,36	7,52	7,47	7,45	7,60	-		
$\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{DMSO}$	16,06	16,06	15,98	16,03	16,18	19,55	19,25	19,43
$\text{CoBr}_2 \cdot 8\text{DMSO}$	7,02	6,99	6,96	6,99	6,98	19,16	19,75	19,49
$\text{CoJ}_2 \cdot 6\text{DMSO}$	7,49	7,50	7,45	7,48	7,54	32,26	32,47	32,42
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{DMSO}$	7,06	7,13	7,11	7,10	7,29	-		
$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 8\text{DMSO}$	6,68	6,64	6,58	6,63	6,68	-		
$\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{DMSO}$	16,05	16,25	16,19	16,28	16,20	19,66	19,35	19,58
$\text{NiBr}_2 \cdot 8\text{DMSO}$	6,96	6,90	6,93	6,93	6,96	18,92	18,99	18,88
$\text{NiJ}_2 \cdot 6\text{DMSO}$	7,36	7,35	7,41	7,37	7,51	32,78	32,89	32,37
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{DMSO}$	7,70	7,75	7,53	7,66	7,27	-		
$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 8\text{DMSO}$	6,42	6,61	6,42	6,48	6,64	-		
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}$	21,79	21,68	21,72	21,73	21,86	24,08	24,42	24,08
$\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{DMSO}$	13,74	13,88	13,81	13,81	13,88	-		
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 9\text{DMSO}$	6,73	6,75	6,69	6,72	6,58	-		

der Analysenergebnisse

		Kohlenstoff				Wasserstoff			
M.W.	ber.	gef.		M.W.	ber.	gef.		M.W.	ber.
18,97	19,37	21,0	21,1	21,1	21,87	5,1	4,9	5,0	5,51
16,78	16,96	-	-	-	-	-	-	-	-
31,42	31,52	18,6	18,6	18,6	18,95	4,5	4,8	4,7	4,77
-	-	20,2	20,3	20,3	20,39	4,9	4,9	4,9	5,14
-	-	17,7	17,9	17,8	17,59	4,6	4,4	4,5	4,43
21,14	22,41	20,4	20,1	20,2	20,24	5,1	5,0	5,1	5,09
-	-	20,6	20,4	20,5	20,28	5,3	5,2	5,3	5,11
-	-	17,6	17,7	17,6	17,51	4,1	4,4	4,3	4,41
19,59	19,68	20,0	19,9	20,0	20,00	5,0	5,2	5,1	5,04
23,27	23,28	21,2	21,0	21,1	21,08	5,4	5,5	5,4	5,31
33,31	32,64	18,7	18,6	18,6	18,53	4,7	4,8	4,7	4,67
-	-	21,4	21,2	21,3	22,24	5,5	5,5	5,5	5,60
-	-	19,5	19,9	19,7	19,94	5,4	5,2	5,3	5,02
19,40	19,47	20,2	19,9	20,0	19,78	5,2	5,0	5,1	4,98
19,47	18,94	22,4	22,5	22,5	22,77	5,8	5,8	5,8	5,74
32,38	32,47	18,4	18,6	18,5	18,45	4,6	5,0	4,8	4,64
-	-	23,4	23,8	23,6	23,78	6,0	6,3	6,1	5,99
-	-	21,5	21,7	21,6	21,76	5,8	5,9	5,8	5,48
19,53	19,48	19,4	19,4	19,4	19,79	5,3	5,0	5,1	4,99
18,94	18,95	22,2	22,7	22,5	22,78	5,8	6,0	5,9	5,74
32,68	32,48	-	-	18,5	18,44	-	-	4,7	4,65
-	-	23,0	22,9	23,0	23,79	5,8	6,0	5,9	5,99
-	-	22,0	22,0	22,0	21,77	5,9	5,7	5,8	5,48
24,20	24,39	16,7	17,1	16,9	16,52	4,3	4,2	4,2	4,16
-	-	15,9	15,6	15,7	15,74	4,0	3,8	3,9	3,96
-	-	21,7	22,0	21,9	22,39	5,6	5,7	5,6	5,64

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Vergleichende Untersuchungen

3.1.1. Untersuchungsmethoden

3.1.1.1. Löslichkeitsmessungen

Zur orientierenden Voruntersuchung wurden die Löslichkeiten aller präparierten Substanzen durch Reagenzglasversuche bei Zimmer- und jeweiliger Siedetemperatur der Lösungsmittel Dimethylsulfoxyd, Wasser, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methanol, Dioxan, Aether, Aceton, Benzol und Acetonitril qualitativ ermittelt. Für die Substanzen $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{DMSO}$, $\text{NiBr}_2 \cdot 8\text{DMSO}$, $\text{NiJ}_2 \cdot 6\text{DMSO}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{DMSO}$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 8\text{DMSO}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{DMSO}$ und $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DMSO}$ wurde mit Hilfe der in Abbildung 2 dargestellten Apparatur die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit in DMSO quantitativ untersucht.

Diese Apparatur besteht aus einem becherglasartigen Gefäß, das oben mit einem Schliff NS 29 versehen ist; es ist zur Thermostatisierung ummantelt. Im Schliffstopfen befinden sich zwei durch Hähne verschließbare Rohre. Eines führt nur durch den Schliffstopfen, das andere, in das eine Fritte G 4 eingeschmolzen ist, reicht bis knapp über den Boden des inneren Gefäßes. Zum Abziehen der Probe wird auf das kurze Rohr ein Stickstoffüberdruck von etwa 30 Torr gegeben und die durch die Fritte filtrierte Lösung zur Einwaage in kleine Reagenzgläser abgefüllt. Bei höheren Temperaturen muß das Auslaufrohr entsprechend vorgewärmt werden.

Die Thermostatisierung des Löslichkeitsgefäßes erfolgte mit einem Ultrathermostaten der Fa. Haake, Berlin. Zur Gleichgewichtseinstellung zwischen Lösung und Bodenkörper wurde bei jeder Versuchstemperatur durch 24 Stunden langes magnetisches Rühren für gute Durchmischung gesorgt. Die Untersuchungen wurden von niedrigen zu hohen und von hohen zu niedrigen Temperaturen pro Versuchsreihe durchgeführt. Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde der Metallgehalt der eingewogenen Proben ermittelt und auf das DMSO-freie Metallsalz umgerechnet. Die Analysenverfahren entsprachen den unter 2.2. angegebenen.

Zur Analyse des bei den verschiedenen Temperaturen vorlie-

genden Bodenkörpers wurde die in einem Reagenzglas mit etwas DMSO versetzte DMSO-Verbindung unter Luftabschluß 24 Stunden in den Thermostaten gebracht. Danach wurde der Bodenkörper mit der Lösung in ein vortemperiertes Frittengefäß gegossen, das Frittengefäß möglichst schnell in eine Zentrifuge gebracht und solange zentrifugiert, bis die am Bodenkörper haftende Lösung weitgehend abgetrennt war.

Zur Durchführung der oben angegebenen Analysen diente eine Zentrifuge der Fa. Christ, Typ UJ 1 S. Bei 5000 UpM wurde eine Stunde abgeschleudert und durch Bestimmung des Metallgehaltes die Zusammensetzung des Bodenkörpers ermittelt.

3.1.1.2. Abbauversuche

Für die Abbauversuche diente das in Abbildung 3 dargestellte Gefäß. Die Konstruktion dieses Gerätes erlaubt es, bei einer Versuchstemperatur sechs verschiedene Substanzen gleichzeitig abzubauen. In jedes der mit einem Schliff versehenen Röhrchen wurde etwa 0,5 g Substanz eingefüllt. Die Proben konnten in einem elektrisch beheizten Silikonölbad auf $\pm 1^\circ\text{C}$ thermostatisiert werden. Mittels einer Ölpumpe wurde das abgegebene DMSO über eine Kühltalle abgezogen. Nach zweitägigem Abpumpen wurden die Abbauendprodukte durch Metallbestimmung analysiert.

3.1.1.3. Spektralphotometrische Messungen

3.1.1.3.1. Absorptionsmessungen

Zur Ermittlung der Absorptionsspektren wurde ein selbstregistrierendes Spektralphotometer der Fa. Beckman, Typ DK 2, benutzt. Die in gereinigtem DMSO gelösten Substanzen wurden in Rundküvetten aus Quarz der Fa. Hellma bei $20,0^\circ\text{C}$ gemessen. Die Schichtdicken betrugen wahlweise 10, 20, 50 und 100 mm. In der Vergleichsküvette befand sich DMSO. Angaben über die Konzentrationsintervalle der untersuchten Lösungen sind auf den jeweiligen Abbildungen der Absorptionsspektren zu finden.

Die Kupferperchloratlösungen wurden durch Auflösen von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - erhalten durch Entwässern des $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -

im retrockneten Stickstoffstrom bei 100°C - in den gemäß 2.3. gereinigten Lösungsmitteln erhalten und unter denselben Bedingungen wie die anderen Perchloratlösungen gemessen. In der Vergleichsküvette befand sich das jeweilige Lösungsmittel.

3.1.1.3.2. Reflexionsmessungen

Für die Reflexionsmessungen waren folgende Substanzen vorgesehen: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{DMSO}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ und $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{DMSO}$ - aus den Abbauversuchen erhalten. Sie wurden wegen ihrer Feuchtigkeitsempfindlichkeit in einer Glove-Box im Stickstoffstrom mit einem Achatmörser zerrieben. Durch mikroskopische Prüfung wurde darauf geachtet, daß die Korngröße nicht mehr als 5μ betrug.

Noch in der Box erfolgte das Abfüllen der Substanzen in die Reflexionsschalen, die durch aufkittbare Quarzplättchen abgeschlossen werden konnten.

Für die Messungen diente ein Spektralphotometer der Fa. Zeiss, Typ PMQ II, mit Reflexionsansatz, Typ RA 2, als Weißstandard BaSO_4 .

3.1.2. Meßergebnisse

3.1.2.1. Löslichkeitsmessungen

Die durch Handversuche ermittelten qualitativen Löslichkeiten sind in Tabelle 4 zusammengestellt. In Spalte K sind die Löslichkeiten der Metallsalz-DMSO-Verbindungen und die Farben der Lösungen sowie Beschaffenheit und Farben der Bodenkörper bei Raumtemperatur, in Spalte W die gleichen Daten bei Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels angegeben. Sind die Substanzen bereits bei Zimmertemperatur leicht löslich (ll), so entfällt die Löslichkeitsangabe in Spalte W. Wenn beim Erwärmen und Abkühlen der Lösungen reversible Farbänderungen zu beobachten sind, ist durch Pfeile ein entsprechender Hinweis gegeben.

Aus Tabelle 4 geht hervor, daß sich die Metallsalz-DMSO-Verbindungen in Wasser, DMSO, Dimethylformamid, Methanol und Acetonitril sehr gut, in Chloroform, Dioxan, Äther und Benzol praktisch nicht lösen. Die Lösungsmittel Tetrahydrofuran und Aceton nehmen im Hinblick auf das Lösungsvermögen eine Mittelstellung ein.

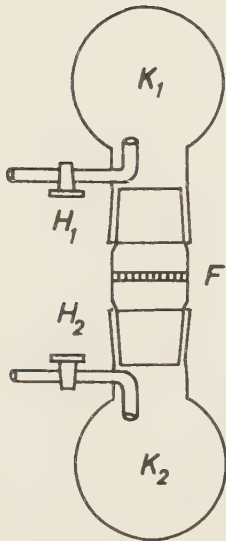


Abb.:1
Präpariergefäß.

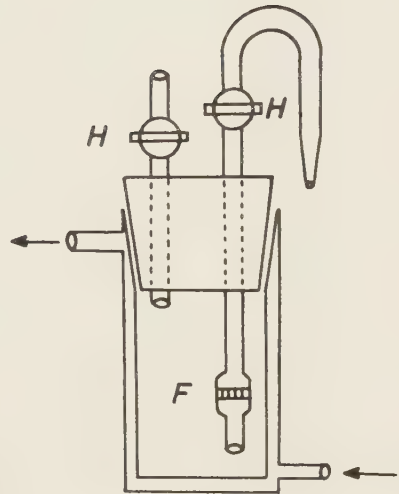


Abb.:2
**Gefäß zur Bestimmung
der Löslichkeit.**

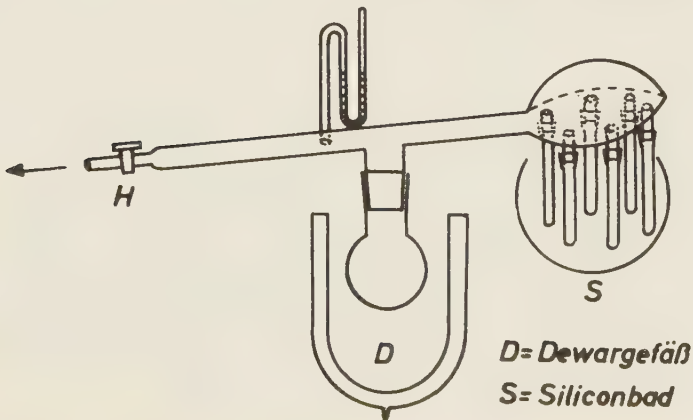


Abb.:3 Abbauapparat.

Tabelle 4 : Löslichkeit der Metallsalz-DMSO-Verbindungen
in verschiedenen Lösungsmitteln

Cr	DMSO	H ₂ O	THF	DMFA	CF	TCC	M	DX	A	Ac	B	AN
K Cl	1,sg 11	11,gr	u	ssl	ssl	u	11,gr	u	u	u	u	u
			B _{gv}	B _{gv}	B _{gv}	B _{gv}		B _{gv}	B _{gv}	B _{gv}	B _{gv}	B _{gv}
W	11,hr	11,gr	u	11,rv	ssl	u	11,gr	u	u	ssl	u	11,rv
		dgr	B _{gv}		B _{rv}	B _{gv}		B _{gv}	B _{gv}	B _{gv}	B _{gv}	
K Br	u	11,gr	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u
	B _{gr}		B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}
W	u	gr	u	sl,gr	u	u	u	u	u	u	u	u
	B _{gr}		B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}
K NO ₃	sl,gr	11,gr	u	sl,gr	u	u	u	u	u	u	u	u
	B _{gr}		B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}
N	1,gr	gr	u	sl,gr	u	u	sl,gr	u	u	u	u	u
	B _{gr}		B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}
K ClO ₄	11,gr	u	u	sl,gr	u	u	u	u	u	u	u	u
	B _{gr}		B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}
W	gr	sl,gr	u	1,gr	u	u	u	u	u	u	u	ssl
	B _{gr}		B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}

Fe	DMSO	H ₂ O	THF	DMFA	CF	TCC	M	DX	A	Ac	B	AN
K Cl	11,ge 11	11,ge	11,ge	11,ge	11,ge	u	11,ge	sl,ge	u	11,ge	u	11,ge
					B _{ge}	B _{ge}		B _{ge}	B _{ge}		B _{ge}	
W	ge-br	rbr	ze	ge-br	sl,ge	u	ze	sl,ge	u	ge	ssl	ge
					S _{ge}	S _{ge}		S _{ge}	B _{ge}		B _{ge}	
K NO ₃	1,ge	11,ge	u	sl,ge	u	u	1,or	u	u	u	u	u
	B _{ge}		B _{ge}	B _{ge}	B _{ge}	B _{ge}	B _{ge}	B _{ge}	B _{ge}	B _{ge}	B _{ge}	B _{ge}
N	11,or	r-br	u	r-br	u	u	11,or	u	u	u	u	1,ge
			B _{ge}		B _{ge}	B _{ge}		B _{ge}	B _{ge}	B _{ge}	B _{ge}	B _{ge}
K ClO ₄	11,ge-br	1,ge-br	u	11,ge-br	u	u	1,ge-br	u	u	u	u	1,ge-br
	B _{hbr}	B _{hbr}	B _{hbr}	B _{hbr}	B _{hbr}	B _{hbr}	B _{hbr}	B _{hbr}	B _{hbr}	B _{hbr}	B _{hbr}	B _{hbr}
W	ge-br	rbr	u	r-br	u	u	1,ge	u	u	u	u	1,ge-br
		B _{hbr}	B _{br}		B _{br}	B _{br}		B _{br}	B _{hbr}	B _{br}	B _{br}	B _{br}

<u>Mn</u>	DMSO	H ₂ O	THF	DMFA	CF	TCC	M	DX	A	Ac	B	AN
<u>K</u>	11,f	11,f	u	11,f	sl	u	11,f	u	u	sl	u	11,f
<u>Cl</u>			B _f		B _f	B _f		B _f	B _f	B _f	B _f	
<u>W</u>	f	f	1,f	f	sl,f	u	f	sl,f	u	sl,f	u	f
			B _f		B _f	B _f		B _f	B _f	B _f	B _f	
<u>K</u>	11,f	11,f	u	11,f	sl	u	11,f	u	u	sl	u	11,f
<u>Br</u>			B _f		B _f	B _f		B _f	B _f	B _f	B _f	
<u>W</u>	f	f	sl	f	sl	u	f	sl	u	11,f	sl	f
			Ol _f		Ol _f	Ol _f		Ol _f	Ol _f		Ol _f	
<u>K</u>	11,ge	11,ge	1,ge	11,ge	1,ge	u	11,ge	u	u	1,ge	u	11,ge
<u>J</u>			B _{br}		S _{br}	B _{br}		B _{br}	B _{br}	B _{br}	B _{br}	
<u>W</u>	ge	ge	1,ge	ge	1,ge	u	ge	1,ge	u	1,ge	u	ge
			B _{br}		S _{br}	B _{br}		B _{br}	B _{br}	B _{br}	B _{br}	
<u>K</u>	11,f	11,f	u	11,f	1,f	u	11,f	u	u	11,f	u	11,f
<u>NO₃</u>			B _f		B _f	Ol _f		Ol _f	B _{br}		B _{br}	
<u>W</u>	f	f	u	f	1,f	u	f	u	u	f	u	f
			B _f		B _f	Ol _f		Ol _f	B _{br}		B _{br}	
<u>K</u>	11,f	11,f	u	11,f	u	u	11,f	u	u	u	u	11,f
<u>ClO₄</u>			B _f		B _f	B _f		B _f	B _f	B _f	B _f	
	f	f	u	f	u	u	f	u	u	u	u	f
			B _f		B _f	B _f		B _f	B _f	B _f	B _f	

<u>Cu</u>												
<u>K</u>	11,ge	11,bl	sl	11,ge	ssl	u	1,hgr	ssl	u	1,ge	u	1,ge
<u>Cl</u>			B _{hgr}	B _{hgr}	B _{hgr}	B _{hgr}	B _{hgr}	B _{hgr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}
<u>W</u>	br	bl	1,ge	br	ssl	u	11,gr	1,ge	u	1,ge	u	11,ge
			B _{hgr}		B _{ge}	B _{hgr}		B _{ge}	B _{gr}	B _{gr}	B _{gr}	
<u>K</u>	11, r-br	11, sbl	1,ge	11,gr	1, ge-br	u	11,ge	1,ge	u	1, ge-gr	ssl, sge	11,gr
<u>Br</u>			B _{ge}		B _{ge}	B _{ge}		B _{gr}	B _{gr}	B _{ge}	B _{ge}	
<u>W</u>	smrbr	sbl	smge	smge	ge-br	u	ge	1,sm ge-br	u	1, ge-gr	sl, sge	gr
			B _{ge}		B _{ge}	B _{ge}		B _{gr}	B _{gr}	B _{ge}	B _{ge}	
<u>K</u>	11, sgr	11, sbl	ssl, sgr	11, sgr	u	u	11, sgr	u	u	1,sgr	u	11, sgr
<u>ClO₄</u>			B _{sgr}		B _{hbl}	B _{sgr}		B _{hbl}	B _{sgr}	B _{sgr}	B _{sgr}	
<u>W</u>	sgr	sbl	ssl, sgr	gr	u	u	sgr- bl	u	u	1, sgr	u	sgr
			B _{sgr}		B _{bl}	B _{hgr}		B _{gr}	B _{sgr}	B _{sgr}	B _{sgr}	

Co	DMSO	H ₂ O	THF	DMFA	CF	TCC	M	DX	A	Ac	B	AN
K Cl	11, blr 44	11, ro	sl, bl B _{bl}	11, dbl S _{bl}	1, bl S _{bl}	u B _{bl}	11, bl-r 44	sl, bl B _{bl}	u B _{bl}	1, bl B _{bl}	u B _{bl}	11, bl
	dbl	ro	sl, bl B _{bl}	dbl S _{bl}	1, bl S _{bl}	u B _{bl}	dbl	sl, bl B _{bl}	u B _{bl}	1, bl B _{bl}	u B _{bl}	bl
K Br	11, rv 44	11, ro	sl, bl B _{bl}	11, bl S _{bl}	1, bl S _{bl}	u B _{bl}	11, hr 44	sl, bl B _{bl}	u B _{bl}	1, bl B _{bl}	u B _{bl}	11, bl
	dbl	ro	sl, bl B _{bl}	bl S _{bl}	1, bl S _{bl}	u B _{bl}	r-bl	sl, bl B _{bl}	u B _{bl}	11, bl	ssl	bl
K J	11, hr 44	11, ro	1, gr ge-br	11, bl ge-br	1, bl B _r	u B _r	11, hr B _r	sl, gr B _{gr}	u B _r	1, bl-gr B _{bl}	u B _r	11, gr
	r-bl	ro	1, gr ge-br	1, gr B _r	1, gr B _r	u B _r	hr	1, bl-gr B _{gr}	u B _r	1, bl-gr B _{bl}	ssl B _r	gr
K NO ₃	11, hr 44	11, ro	1, rv hr	11, hr hr	1, rv B _r	u B _r	11, ro B _r	1, rv B _r	u B _r	11, r B _r	u B _r	11, r
	hr	ro	1, rv B _r	hr B _r	hr B _r	u B _r	ro B _r	1, rv B _r	u B _r	r B _r	u Öl _r	r
K ClO ₄	11, hr 44	11, ro	u B _{hr}	11, hr B _{hr}	u B _{hr}	u B _{hr}	11, hr B _{hr}	u B _{hr}	u B _{hr}	ssl, B _{hr}	u B _{hr}	11, ro
	hr	ro	u B _{hr}	hr B _{hr}	u B _{hr}	u B _{hr}	hr B _{hr}	u B _{hr}	u B _{hr}	1, hr B _{hr}	u B _{hr}	hr

Zeichenerklärung :1. Lösungsmittel.

DMSO = Dimethylsulfoxyd
 THF = Tetrahydrofuran
 DMFA = Dimethylformamid
 Cf = Chloroform
 TCC = Tetrachlorkohlenstoff
 M = Methanol
 DX = Dioxan
 A = Aether
 Ac = Aceton
 B = Benzol
 AN = Acetonitril

2. Angaben über den Löslichkeitsgrad

u = unlöslich
 ssl = sehr schwer löslich
 sl = schwer löslich
 l = löslich
 11 = leicht löslich

3. Angaben allgemeiner Art

K = Löslichkeit bei Raumtemperatur
 W = Löslichkeit bei Siedehitze des Lösungsmittels
 B = Bodenkörper von ungelöster Sub.
 Index von B gibt die Farbe des Bodenkörpers an
 S = ungel. Sub. liegt als Schmiere,
 Öl = ungel. Sub. liegt als Öl vor

<u>N1</u>	DMSO	H ₂ O	THF	DMFA	CF	TCC	M	DX	A	Ac	B	AN
<u>C1</u>	K 11,ge 11 11	11,gr sgr 11	u Bgr u	11,gr-bl 11 11	u Bge u	u Bbl u	11,gr sge u	u Bbl u	u Bbl u	u Bgr u	u Bbl u	11,gr bl
	W gr bl	sgr Bgr u	u Bgr u	bl Bge u	u Bbl u	u ge u	ge u u	u Bge u	u Bbl u	u Bgr u	u Bbl u	bl
<u>Br</u>	K 1,ge 11 11	11,gr sgr 11	u Bgr u	11,gr ge-gr 11	11,gr 11 11	u Bgr u	11,gr gr-ge u	u Bgr u	u Bhgr u	1,gr Bgr u	u Bhgr u	11,gr gr
	W gr Bbl	sgr Bgr u	u Bgr u	dgr Bge u	gr Bbl u	u Bbl u	ge u u	u Bbl u	u Bhgr u	1,gr Bgr u	u Bhgr u	gr
<u>J</u>	K 1,gr ge-gr 11	11,gr sgr 11	1,gr Bge u	11,gr ge-gr 11	1,gr Sgr u	u Bge u	11,gr sgr u	1,gr Bge u	u Bge u	1,gr Bge u	u Bhgr u	11,gr gr-ge
	W 11,gr Bge	sgr Bge u	1,gr Bge u	ge Sgr u	1,gr Sgr u	u Bgr u	sgr Bgr u	1,gr Bgr u	u Bge u	1,gr Bge u	u Bgr u	r
<u>NO₃</u>	K 11,gr ge-gr 11	11,gr sgr 11	11,gr sgr 11	11,gr sgr 11	11,gr sgr 11	u Bgr u	11,gr sgr u	11,gr sgr u	u Bgr u	11,gr sgr u	u Bgr u	11,gr gr
	W ge Sge	sgr Bgr u	11,gr sgr 11	ge-gr Sge u	gr-ge Sge u	u Sge u	sgr Bgr u	1,gr Bgr u	u Bgr u	ge-gr Bgr u	u Bgr u	gr
<u>C10₄</u>	K 1,gr gr-ge 11	11,gr sgr 11	u Bgr u	11,gr u u	u Bgr u	u Bgr u	11,gr sgr u	u Bgr u	u Bgr u	u Bgr u	u Bgr u	11,gr sgr
	W 11,gr Bge	sgr Bgr u	u Bgr u	ge-gr Bgr u	u Bgr u	u Bgr u	sgr Bgr u	u Bgr u	u Bgr u	u Bgr u	u Bgr u	sgr

Zeichenerklärung (Fortsetzung) :

4. Angaben über die Farbe der Lösungen

ge = gelb

br = braun

gr = grün

gv = grauviolett

r = rot

rv = rotviolett

ro = rosa

or = orange

bl = blau

f = praktisch farblos

s vor einer Farbbezeichnung = schwach

d vor einer Farbbezeichnung = dunkel

h vor einer Farbbezeichnung = hell

sm vor einer Farbbezeichnung = schmutzig

Die Pfeile deuten die Reversibilität der Farbänderung an

Von besonderem Interesse ist die Tatsache, daß $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DMSO}$ als einzige Verbindung in kaltem Wasser praktisch unlöslich ist und sich beim Erwärmen nur sehr langsam löst.

Die Ergebnisse der quantitativen Löslichkeitsuntersuchungen sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt und in den Abbildungen 4 und 5 graphisch dargestellt.

Bei allen acht Versuchsreihen steigt die Löslichkeit mit steigender Temperatur. Den interessantesten Kurvenverlauf weist das System Nickelchlorid-DMSO auf. Ausgehend von der Temperatur $20,0^\circ\text{C}$ beobachtet man bei Temperaturerhöhung zunächst einen sehr steilen Anstieg der Löslichkeitskurve (s. Abb. 4). Bei $48,5^\circ\text{C}$ macht die Kurve einen Knick, indem die Löslichkeit mit steigender Temperatur weniger steil ansteigt.

Geht man von höheren Temperaturen zu tieferen über, so gelingt es, über den Knickpunkt hinaus Löslichkeiten entsprechend der gepunkteten Kurve zu beobachten.

Die zu den Löslichkeitsbestimmungen parallel vorgenommenen Bodenkörperuntersuchungen ergaben, daß unterhalb des Knickpunktes, bei Temperaturen zwischen $20,0^\circ\text{C}$ und $48,5^\circ\text{C}$, Nickelchlorid mit 8DMSO , oberhalb des Knickpunktes, bei Temperaturen zwischen $48,5^\circ\text{C}$ und $90,0^\circ\text{C}$, Nickelchlorid mit 3DMSO als Bodenkörper vorliegt. Die in Abbildung 4 eingetragene gepunktete Kurve gibt die Löslichkeit von Nickelchlorid in einem Gebiet wieder, in dem der Bodenkörper $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{DMSO}$ metastabil ist.

Der homogene Verlauf der Löslichkeitskurven der anderen untersuchten Systeme berechtigt zu der Annahme, daß im gesamten Temperaturbereich jeweils nur ein Bodenkörper vorliegt. Durch Bodenkörperuntersuchungen konnte diese Annahme bewiesen werden.

Wenn die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit eines Salzes bekannt ist, läßt sich bei Auftragung des Logarithmus des Molenbruches gegen die reziproke absolute Temperatur, entsprechend

$$\log x = - \frac{L}{2,3RT} \quad (1)$$

der Wert für L , die sogenannte "letzte Lösungswärme", ermitteln. Gleichung (1) gilt exakt zwar nur für stark verdünnte Lösungen, bei denen die Molenbrüche mit den Aktivitäten identifiziert wer-

den dürfen, jedoch läßt sie sich im vorliegenden Fall in grober Näherung auf die niedrigen Temperaturen - entsprechend kleineren Löslichkeiten - anwenden.

In den Abbildungen 6 und 7 sind die aus den Löslichkeiten erhaltenen Punkte eingetragen. Zur Berechnung von $\log x$ aus dem Molbruch

$$x = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (2)$$

ist die Molzahl n_1 auf den jeweils vorliegenden Bodenkörper bezogen. n_2 ist die Molzahl des freien Lösungsmittels DMSO.

Die für die tieferen Temperaturen gezeichneten Geraden ergeben als Maß für die Steigung die in Tabelle 7 für L angegebenen Werte, denen zwar nicht absolut, jedoch zum Vergleich der untersuchten Substanzen untereinander eine gewisse Bedeutung zukommt.

Aus Tabelle 7 ist ersichtlich, daß bei den meisten Systemen die "letzte Lösungswärme" mit 6 bis 7 kcal·Mol⁻¹ bei einem graphisch ermittelten Fehler von etwa 20% gleich ist. Erhebliche, aus dem Fehlerbereich mit Sicherheit herausragende Abweichungen beobachtet man bei dem System Nickelchlorid-DMSO mit L = 12 kcal·Mol⁻¹ für NiCl₂·8DMSO als Bodenkörper und beim System Chromperchlorat-DMSO mit L = 1 kcal·Mol⁻¹ für Cr(ClO₄)₃·6DMSO als Bodenkörper.

Einen exakteren Wert für die "letzte Lösungswärme" mit einem graphisch ermittelten Fehler von 10% erhält man beim System Chromnitrat-DMSO. Wegen der um etwa eine Zehnerpotenz kleineren Löslichkeit von Chromnitrat in DMSO wird die gemäß Gleichung (1) geforderte starke Verdünnung hier besser erfüllt als bei den anderen Systemen, so daß bei Auftragung von $\log x$ gegen $1/T$ auch die Werte für die höheren Temperaturen sehr gut auf der Geraden liegen.

Tabelle 5 : Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit
von Ni^{2+} -Salz-DMSO-Verbindungen in DMSO

NiCl_2	$t[^\circ\text{C}]$	L	Bodenkörper	NiBr_2	$t[^\circ\text{C}]$	L	Bodenkörper
	20,0	0,77	$\text{NiCl}_2 \cdot 8\text{DMSO}$		20,0	0,87	$\text{NiBr}_2 \cdot 8\text{DMSO}$
	25,0	0,98	"		30,0	1,23	"
	30,0	1,41	"		40,0	1,75	"
	35,0	2,16	"		50,0	2,47	"
	40,0	4,17	"		60,0	3,56	"
	45,0	6,19	"		70,0	5,00	"
	47,5	8,13	"		80,0	7,55	"
	50,0	9,11	$\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{DMSO}$		90,0	12,5	"
	55,0	10,2	"				
	60,0	11,2	"	NiJ_2	$t[^\circ\text{C}]$	L	Bodenkörper
	65,0	12,2	"		20,0	2,25	$\text{NiJ}_2 \cdot 8\text{DMSO}$
	70,0	13,4	"		25,0	2,61	"
	75,0	14,7	"		30,0	3,01	"
	80,0	16,2	"		35,0	3,50	"
	85,0	17,9	"		40,0	4,02	"
	90,0	19,3	"		45,0	4,71	"
					50,0	5,37	"
					55,0	6,18	"
					60,0	7,07	"
					65,0	8,02	"
					70,0	9,14	"
					75,0	10,1	"
					80,0	11,1	"
					85,0	12,3	"
					90,0	13,4	"
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$t[^\circ\text{C}]$	L	Bodenkörper				
	20,0	2,58	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$		$t[^\circ\text{C}]$	L	Bodenkörper
	25,0	3,08	$\cdot 8\text{DMSO}$		20,0	3,14	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$
	30,0	3,49	"		30,0	4,44	$\cdot 8\text{DMSO}$
	35,0	4,25	"		40,0	6,28	"
	40,0	4,80	"		50,0	8,40	"
	45,0	5,62	"		60,0	10,8	"
	50,0	6,59	"		70,0	13,7	"
	55,0	7,98	"		80,0	17,1	"
	60,0	9,13	"	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$	90,0	20,8	"
	65,0	10,1	"				
	70,0	13,4	"				
	75,0	16,9	"				

Tabelle 6 : Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit
von Cr^{3+} -Salz-DMSO-Verbindungen in DMSO

CrCl_3	$t[^\circ\text{C}]$	L	Bodenkörper	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	$t[^\circ\text{C}]$	L	Bodenkörper
	20,0	0,52	$\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$		20,0	0,080	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$
	30,0	0,75	"		25,0	0,094	$\cdot 6\text{DMSO}$
	40,0	0,93	"		30,0	0,126	"
	50,0	1,24	"		35,0	0,132	"
	60,0	1,73	"		40,0	0,171	"
	70,0	2,37	"		45,0	0,174	"
	80,0	3,38	"		50,0	0,199	"
	90,0	4,73	"		55,0	0,258	"
					60,0	0,322	"
					65,0	0,383	"
					75,0	0,510	"
					80,0	0,589	"
					85,0	0,692	"
					90,0	0,787	"

$\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$	$t[^\circ\text{C}]$	L	Bodenkörper
	20,0	4,23	$\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$
	25,0	4,32	$\cdot 6\text{DMSO}$
	30,0	4,46	"
	35,0	4,62	"
	40,0	4,63	"
	45,0	4,78	"
	50,0	4,90	"
	55,0	5,03	"
	60,0	5,19	"
	65,0	5,34	"
	70,0	5,53	"
	75,0	5,72	"
	80,0	5,89	"
	85,0	5,99	"
	90,0	6,30	"

Die Löslichkeit L ist in g
DMSO-freies Metallsalz pro 100 g Lösung angegeben.

Abb.:4 Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Nickel-Dimethylsulfoxyd-Verbindungen.

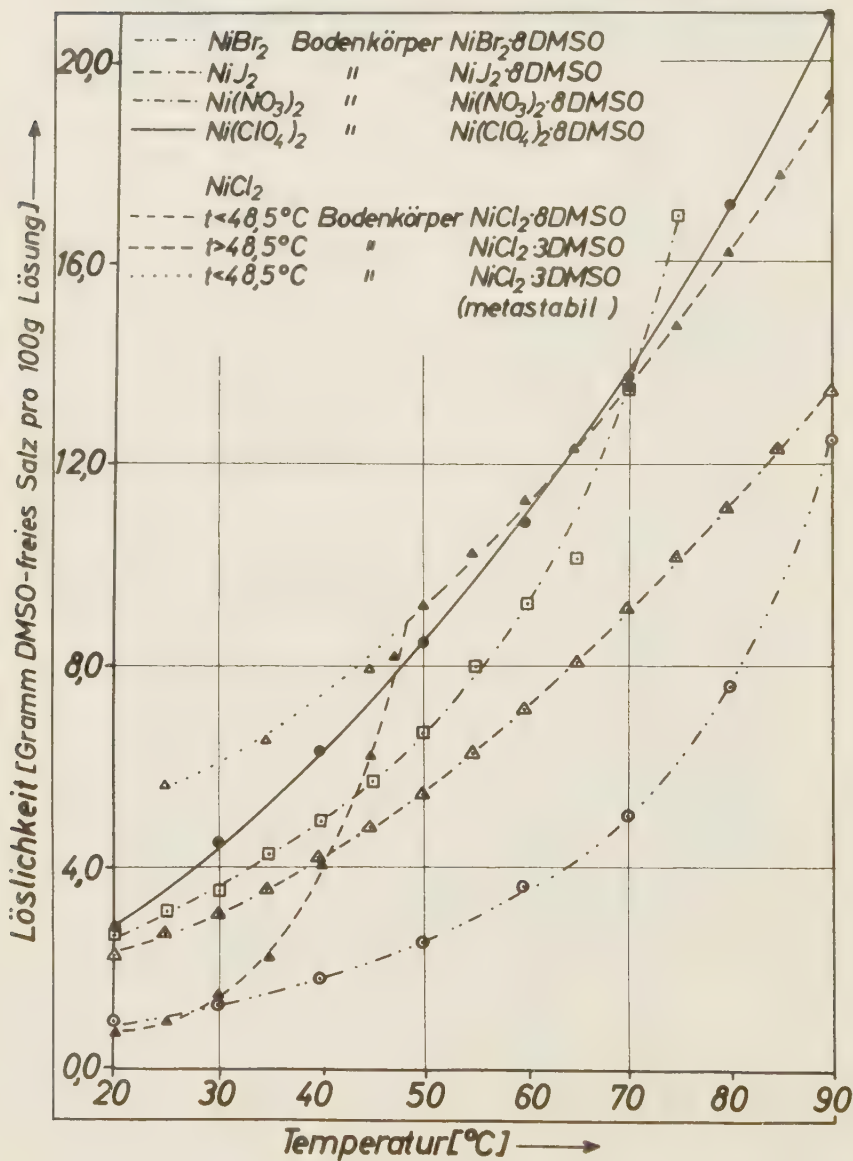


Abb.: 5 Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Chrom-Dimethylsulfoxyd-Verbindungen .

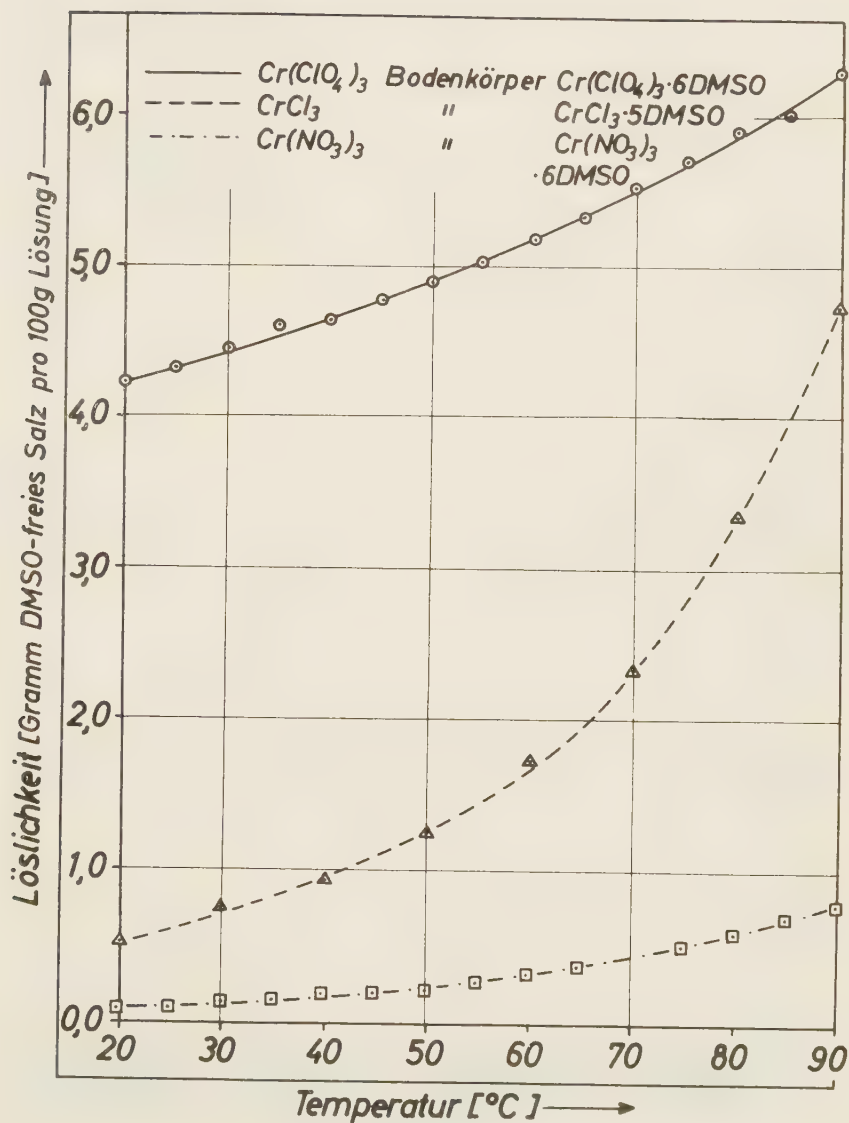


Abb.: 6 Abhängigkeit von $\log x_i$ von der reziproken absoluten Temperatur.

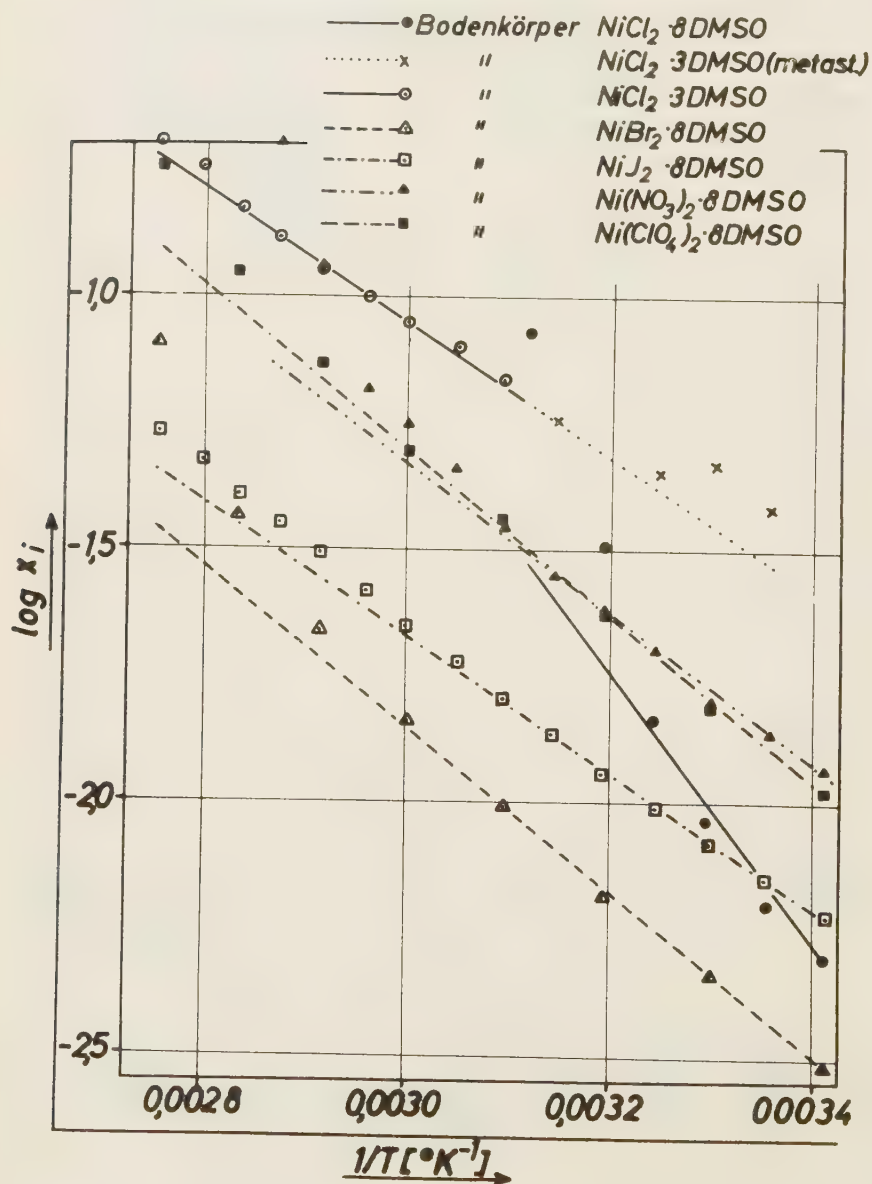


Abb.:7 Abhängigkeit von $\log x_i$ von der reziproken absoluten Temperatur.

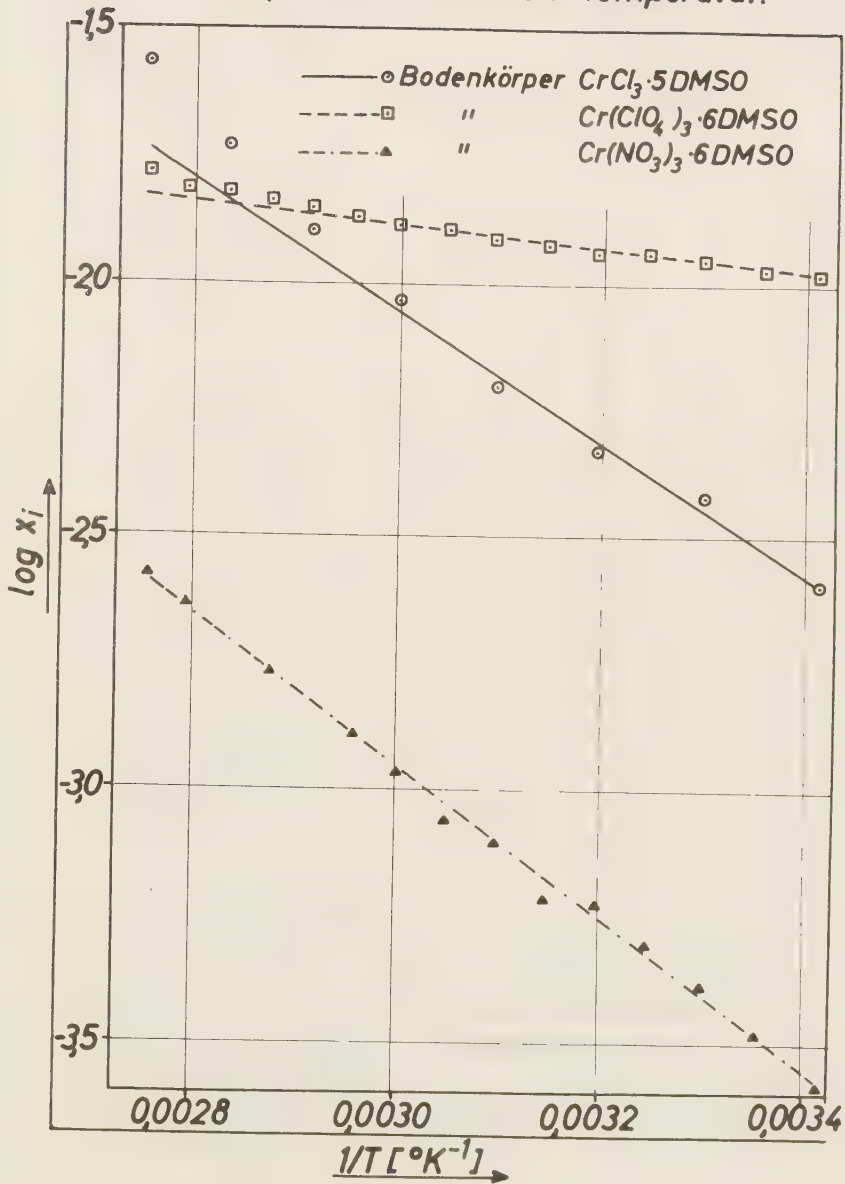


Tabelle 7 : Die aus den Löslichkeitsmessungen
ermittelten "letzten Lösungswärmen"

Kation	Ni ²⁺		Cr ³⁺	
	L[kcal·Mol ⁻¹]	Bodenkörper	L[kcal·Mol ⁻¹]	Bodenkörper
Cl ⁻	12,4	NiCl ₂ ·8DMSO	6,0	CrCl ₃ ·5DMSO
	6,2	NiCl ₂ ·3DMSO	-	-
Br ⁻	7,4	NiBr ₂ ·8DMSO	unlöslich	
J ⁻	6,1	NiJ ₂ ·8DMSO	-	-
NO ₃ ⁻	6,8	Ni(NO ₃) ₂ ·8DMSO	7,0	Cr(NO ₃) ₃ ·6DMSO
ClO ₄ ⁻	7,4	Ni(ClO ₄) ₂ ·8DMSO	1,0	Cr(ClO ₄) ₃ ·6DMSO

3.1.2.2. Abbauprobieren

In Tabelle 8 sind die Ergebnisse des thermischen Abbaus aufgeführt. Bei den Chromverbindungen erkennt man die stark ausgeprägte Tendenz zur Koordinationszahl 6, wobei außer beim Chromchlorid die Koordinationsstellen durch DMSO besetzt sind. Beim Chrombromid wird erst bei sehr hohen Temperaturen (156°C) ein DMSO-Ligand durch einen Br⁻-Liganden ersetzt. Beim Chromchlorid, das aus DMSO-Lösungen als cis-[CrCl₂(DMSO)₄]Cl·DMSO kristallisiert (s. unten), wird schon bei sehr niedrigen Temperaturen (50°C) das dritte Cl⁻-Ion innerkomplex gebunden. Diese Verbindung ist dann über einen Temperaturbereich von etwa 80°C beständig.

Wie bei den Chromverbindungen findet man auch bei den anderen Perchloraten definierte DMSO-Gehalte. Infolge der bekannten geringen Komplexbildungstendenz des Perchlorations dürften bei den Verbindungen des Mangans, des Kobalts, des Nickels und des Kupfers bei höheren Temperaturen tetraedrische Komplexionen vom Typ [Me(DMSO)₄]ⁿ⁺ vorliegen, welche sich durch DMSO-Entzug aus den oktaedrischen Ionen bilden. In Anbetracht der latenten Explosionsgefahr der Perchloratverbindungen mußte auf die Untersuchungen oberhalb 100°C verzichtet werden.

Die Nitratverbindungen außer der des Chroms zeichnen sich durch geringe Beständigkeit gegenüber höheren Temperaturen aus. Schon bei etwa 100°C zersetzen sie sich dergestalt, daß eine nicht analysierbare, zähe Schmiere zurückbleibt.

Die Beständigkeit der Halogenide ähnelt weitgehend der der

Tabelle 8 : Ergebnisse des thermischen Abbaus

Zentral- ion	Substanz	Abbautemperatur / Zahl der DMSO-Moleküle						
		präp.	50°C	75°C	100°C	127°C	156°C	178°C
Cr ³⁺	CrCl ₃	5	3	3	3	3	2-3	1-2
	CrBr ₃	6	6	6	6	6	5	Z
	Cr(NO ₃) ₃	6	6	6	6	6	Z	Z
	Cr(ClO ₄) ₃	6	6	6	6	-	-	-
Fe ³⁺	FeCl ₃	4	2	2	1-2	1-2	1-2	1-2
	Fe(NO ₃) ₃	6	5	S	S	S	S	S
	Fe(ClO ₄) ₃	6	6	6	6	-	-	-
Mn ²⁺	MnCl ₂	3	2-3	2-3	S	S	S	S
	MnBr ₂	6	3	F 2-3	F 2	-	-	F 0-1
	MnJ ₂	6	4	1-2	S	S	Z	Z
	Mn(NO ₃) ₂	6	3	2	F 1-2	S	Z	Z
	Mn(ClO ₄) ₂	6	6	4	4	-	-	-
Co ²⁺	CoCl ₂	3	3	F 2-3	S	S	S	S
	CoBr ₂	8	3	S	S	S	S	S
	CoJ ₂	6	3	F 2	S	S	S	S
	Co(NO ₃) ₂	8	F 2-3	F 2	S	S	Z	Z
	Co(ClO ₄) ₂	8	6	4	4	-	-	-
Ni ²⁺	NiCl ₂	3	3	1-2	etwa 1	0-1	etwa 0	etwa 0
	NiBr ₂	8	4	1-2	etwa 1	0-1	etwa 0	etwa 0
	NiJ ₂	6	6	2-3	etwa 1	0	-	-
	Ni(NO ₃) ₂	8	3	S	S	S	Z	Z
	Ni(ClO ₄) ₂	8	6	4	4	-	-	-
Cu ²⁺	CuCl ₂	2	2	1-2	etwa 1	etwa 1	etwa 1 ⁺	-
	CuBr ₂	3	2	0-1	=	-	-	-
	Cu(ClO ₄) ₂	9	5	4	4	-	-	-

Z das Abbauprodukt zersetzt sich

F das Abbauprodukt ist geschmolzen, kristallisiert aber wieder

S das Abbauprodukt ist geschmolzen, kristallisiert jedoch nicht mehr

etwa der analytisch bestimmte Metallwert stimmt mit dem berechneten nicht genau überein

- der analytisch bestimmte Metallwert liegt auf der Seite des unterstrichenen Produkts

= das Abbauendprodukt ist nahezu CuBr

+ das Abbauendprodukt ist nicht mehr völlig in Wasser löslich

Nitrate. Auch hier beobachtet man schon bei niedrigen Temperaturen gebrochene DMSO-Gehalte, die unter Umständen auf Reaktion von Halogenid mit DMSO unter Zersetzung zurückzuführen sind.

3.1.2.3. Spektralphotometrische Messungen

3.1.2.3.1. Absorptionsmessungen

Die Ergebnisse der spektralphotometrischen Messungen finden sich in den Abbildungen 8 bis 11. Die Koordinaten der Bandenmaxima sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Da die Komplexbildungstendenz des Perchlorations sehr gering ist - nur in wenigen Fällen, z.B. bei Ce^{3+} , Fe^{3+} und Hg_2^{2+} , besitzt man Hinweise für die Existenz von Perchloratkomplexen⁽¹⁰⁾ - liegen in den Lösungen oktaedrische Komplexionen vom Typ $[\text{Me}(\text{DMSO})_6]^{n+}$ vor. Erwartungsgemäß gilt für die in den Abbildungen angegebenen Konzentrationsintervalle das Lambert-Beer'sche Gesetz

$$E \equiv \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (3)$$

I_0 = Intensität des eingestrahltten Lichtes

I = Intensität des aus der Lösung austretenden Lichtes

E = Extinktion

ϵ = molarer, dekadischer Extinktionskoeffizient

d = Schichtdicke der Lösung in cm

c = Konzentration der gelösten Substanz in Mol pro Liter

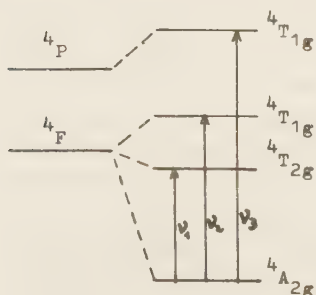
Die Absorptionsspektren der DMSO-Verbindungen in DMSO sind denjenigen der Aquokomplexionen in Wasser weitgehend ähnlich, nur sind bei den vorliegenden Hexa-DMSO-Komplexionen die Hauptbanden nach längeren Wellen verschoben.

Die Absorptionsspektren, speziell die der oktaedrischen Komplexionen mit Zentralionen von Metallen der ersten Übergangsperiode, lassen sich durch die Ligandenfeldtheorie deuten.

Die Terme eines freien Zentralions spalten in Folgeterme auf, wenn das Zentralion in ein Ligandenfeld gebracht wird. Die

Anzahl der Folgeterme hängt für einen vorgegebenen Ursprungsterm lediglich von der Symmetrie des Ligandenfeldes ab. Für die Größe der Aufspaltung ist die Stärke der Liganden, d.h. die "Stärke" des Ligandenfeldes am Ort des Zentralions, verantwortlich. Den Übergängen vom Grundterm zu den nächst höheren Termen im Termschema entsprechen die Absorptionsbanden.

Beispielsweise sind die beiden unteren Terme des freien Cr^{3+} -Ions, deren Folgeterme im wesentlichen für das Absorptionsspektrum entscheidend sind, ein ${}^4\text{F}$ und ein ${}^4\text{P}$ Term. Wirkt auf das Cr^{3+} -Ion ein oktaedrisches Feld ein (Symmetrie O_h), so spalten die Terme ${}^4\text{F}$ und ${}^4\text{P}$ in der im Schema dargestellten Weise auf.



Je "stärker" das Ligandenfeld ist, desto größer ist die Aufspaltung bei den Folgetermen. Den in der Skizze eingetragenen Pfeilen, die die Übergänge vom Grundterm zu den nächst höheren Termen andeuten, entsprechen die Absorptionsbanden. Einem kurzen Pfeil

kommt ein relativ energiearmer Übergang - entsprechend eine langwellige Hauptbande - einem langen Pfeil ein relativ energiereicher Übergang - entsprechend eine kurzwellige Hauptbande - zu. Das in Abbildung 8 dargestellte Absorptionsspektrum des $[\text{Cr}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ -Ions weist zwei Hauptbanden auf, eine langwellige bei $630 \text{ m}\mu$ (entsprechend Pfeil 1) und eine kurzwellige bei $444 \text{ m}\mu$ (entsprechend Pfeil 2). Die dem Pfeil 3 zukommende Bande liegt bereits so kurzwellig, daß sie unter den UV-Anstieg zu liegen kommt.

In ähnlicher Weise lassen sich auch die Banden der anderen Absorptionsspektren deuten. In Tabelle 10 sind die Daten der Tabelle 9 den entsprechenden Übergängen zugeordnet. Die Zustände der Komplexionen sind in der üblichen Weise durch die Angabe der irreduziblen Darstellung der Symmetriegruppe O_h in der Nomenklatur von Mulliken sowie der Multiplizität gekennzeichnet. Es ist außerdem jeweils vermerkt, aus welcher Konfiguration $d^n d^m$ ($n + m = \text{Zahl der d-Elektronen}$) der betreffende Zustand des Komplexions im Grenzfall des starken Feldes bei Einschaltung der Elektronenwechselwir-

kung hervorgeht, da d_{xy} und d_{xz} sind die t_{2g} - und e_g -Einelektronenzustände, in die der fünffach entartete d-Zustand des freien Ions bei Einschalung eines oktaedrischen Ligandenfeldes aufspaltet^(10 - 15).

Eine quantitative Aussage über die Größe der Aufspaltung gestattet der Feldstärkeparameter Dq. Er läßt sich unter Verwendung der von Tanabe und Sugano⁽¹⁶⁾ für die Termniveaus angegebenen Matrixelemente bestimmen, wenn die Bandenlagen bekannt sind. Die für die Zentralionen Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} in den Matrixelementen auftretenden Racah-Parameter

$$B = F_2 - 5F_4$$

und im Falle Fe^{3+} und Mn^{2+} zusätzlich

$$C = 35F_4$$

beinhalten mit F_2 und F_4 bestimmte Integrale für die Elektronenwechselwirkung^(2,17).

Die aus den Absorptionsspektren der $[Me(DMSO)_6]^{n+}$ -Ionen nach der im Anhang angegebenen Weise erhaltenen Werte für Dq und $B - C$ wurde näherungsweise durch $4B$ substituiert - sind in der Tabelle 11 niedergelegt und den Angaben der analogen Hexaquo-komplexionen gegenübergestellt. Man erkennt, daß die Dq-Werte der DMSO-Komplexionen 8% bis 13% kleiner sind als die der Aquokomplexionen. Das bedeutet, daß das Ligandenfeld von DMSO "schwächer" ist als das von H_2O .

Die Beobachtung, daß die Dq-Werte von DMSO stets kleiner als die von H_2O sind, führt zu dem Begriff der spektrochemischen Serie.

Tsuchida⁽¹⁸⁾ machte lange vor der Interpretation im Rahmen der Ligandenfeldtheorie die Beobachtung, daß in der Reihenfolge I^- , Br^- , Cl^- , F^- , ROH, H_2O , NH_3 , Äthylendiamin, Phenanthrolin, NO_2^- , CN^- die langwellige Hauptbande der Absorptionsspektren oktaedrischer Komplexverbindungen nach kürzeren Wellen rückt, wobei es gleichgültig ist, welches Übergangsmetallion als Zentralion in der Komplexverbindung vorliegt. Anders ausgedrückt, gibt die spektrochemische Serie die Reihenfolge der Liganden an, wobei als ord-

nendes Prinzip die "Stärke" des von den Liganden am Ort des Zentralions erzeugten Feldes (Symmetrie O_h) fungiert. Haben zwei Liganden L und L' bei einem Zentralion Me_1 die Feldstärkeparameter Dq_1 und Dq'_1 , wobei Dq_1 kleiner als Dq'_1 sein soll, so haben die gleichen Liganden bei einem Zentralion Me_2 zwar andere Parameter Dq_2 und Dq'_2 , jedoch ist in der Regel auch hier Dq_2 kleiner als Dq'_2 . Es werden also die Zahlenwerte für Dq der einzelnen Liganden vom Zentralion abhängig sein, jedoch wird die Aufeinanderfolge der Liganden, geordnet nach ihrer "Stärke", weitgehend dieselbe bleiben. Eine Ausnahme von dieser Regel bilden Zentralionen mit der Elektronenkonfiguration $3d^5$, also Mn^{2+} und Fe^{3+} . In Komplexverbindungen mit Zentralionen dieser Konfiguration sinkt die Energie der langwelligen Bande (Interkombinationsbande), d.h. rückt die Bande nach längeren Wellen, je weiter man im obigen Schema der Liganden nach rechts kommt. Der Grund dafür liegt nach der Orgel'schen Darstellung⁽²⁶⁾ darin, daß die Lage des aus dem 6S hervorgehenden $^6A_{1g}$ -Terms feldunabhängig ist, während der nächst höhere Term, der aus dem 4G hervorgehende $^4T_{1g}$ -Term, mit steigender Ligandenfeldstärke absinkt.

Zur Einordnung von DMSO in die spektrochemische Serie wurden die in Abbildung 12 dargestellten Absorptionsspektren ermittelt, aus denen man unmittelbar die Dq -Werte für die Liganden Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd, Tetrahydrofuran, Acetonitril und Methanol erhält. Sie sind zusammen mit den in der Literatur angegebenen Werten für Cl^- , Äthylendiamintetraacetat, Äthylendiamin und Ammoniak in Tabelle 12 wiedergegeben. Es zeigt sich, daß DMSO zwischen Cl^- und Methanol steht und damit ein recht "schwacher" Ligand ist.

Abb.: 8 Absorptionsspektren von $[\text{Cr}(\text{DMSO})_6]^{3+}$
und $\text{cis}-[\text{CrCl}_2(\text{DMSO})_4]^+$

— $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ $c = 0,0320 - 0,000320\text{m}$
 - - - $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DMSO}$ $c = 0,0100 - 0,00100\text{m}$
 in wasserfreiem DMSO
 Temperatur $20,0^\circ\text{C}$

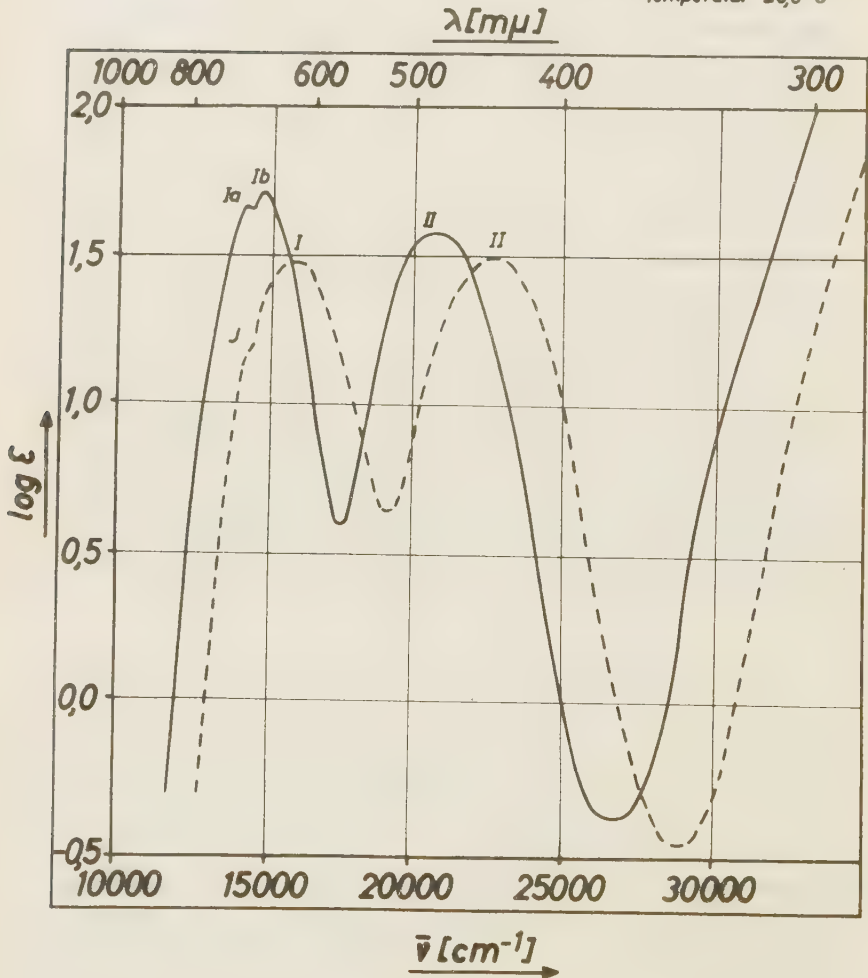
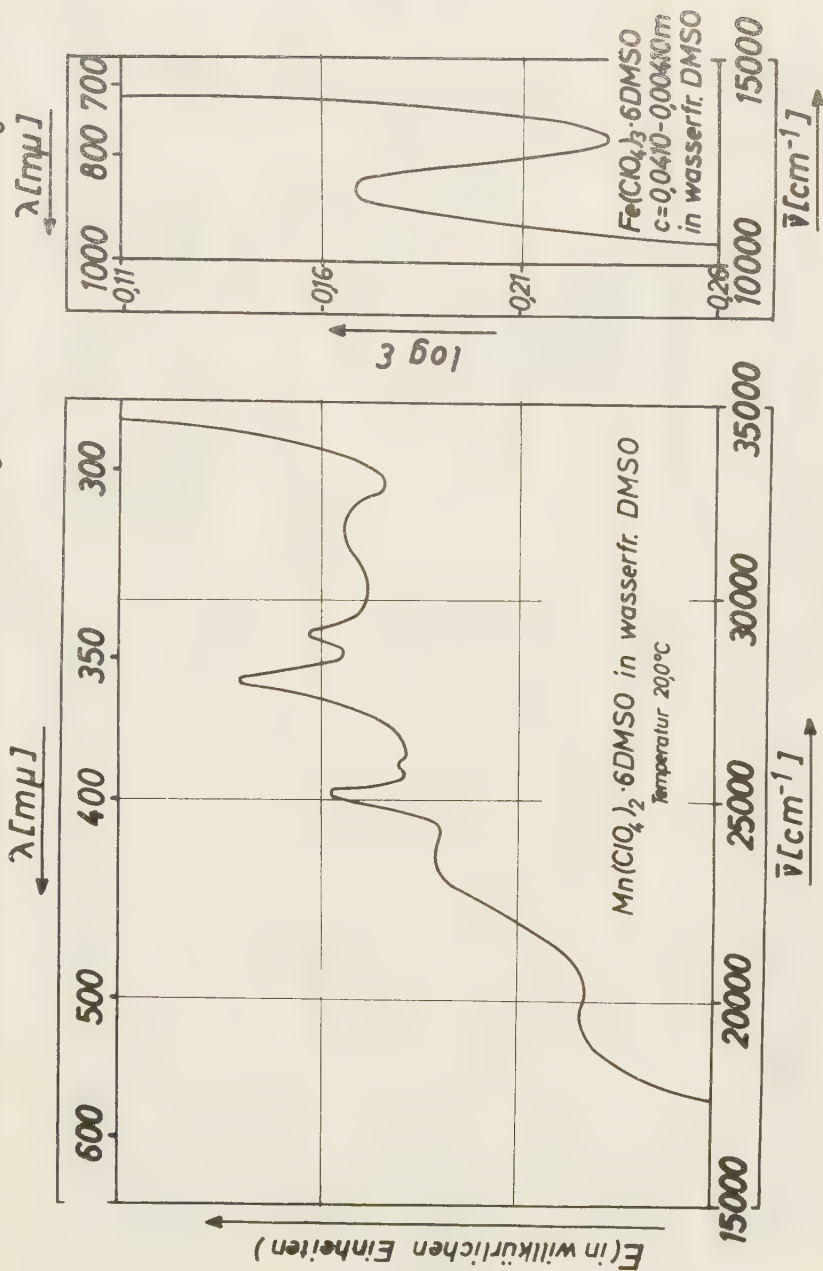


Abb.: 9 Absorptionsspektren von $[\text{Mn}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ und $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$



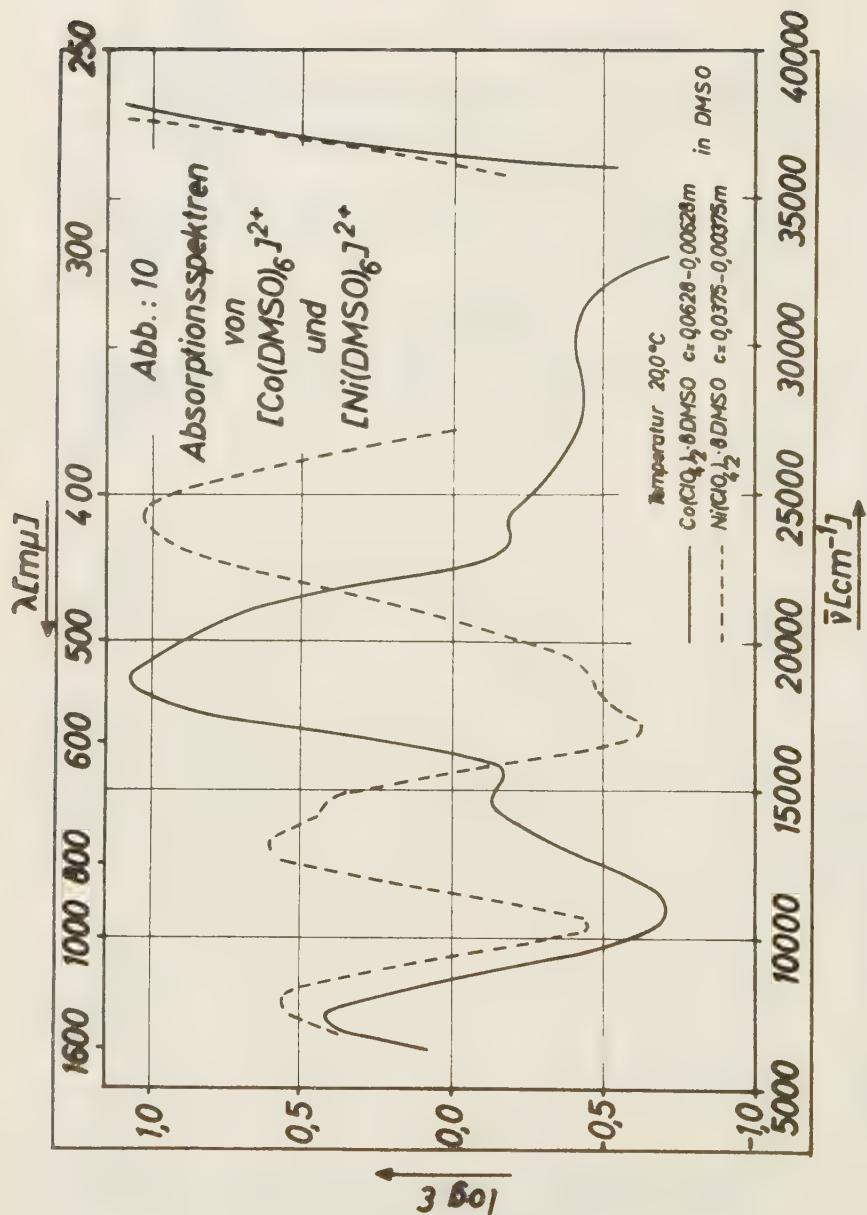


Abb.:11 Absorptionsspektrum von
 $[\text{Cu}(\text{DMSO})_6]^{2+}$



Abb.:12 Absorptionsspektren von
 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 in versch. Lösungsmitteln.

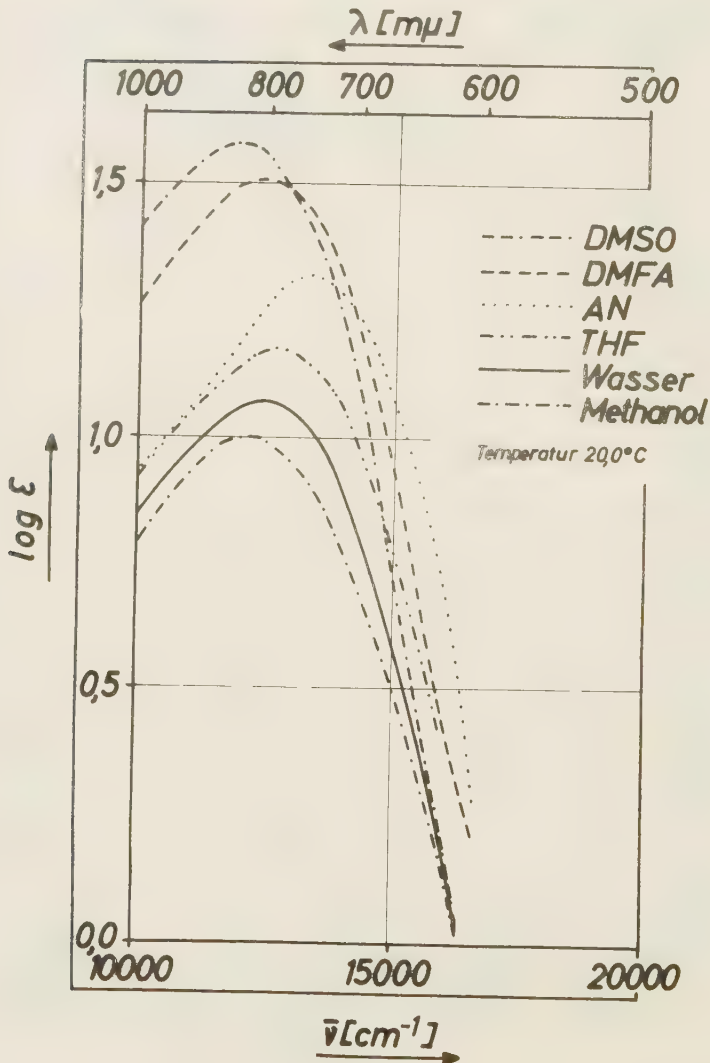


Tabelle 9 : Lage der Bandenmaxima der $[\text{Me}(\text{DMSO})_6]^{n+}$ -Ionen

Me	Koordinaten	Banden						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
Cr^{3+}	λ	630	444					
	$\bar{\nu}$	15873	22522					
	$\log \epsilon$	1,48	1,50					
Fe^{3+}	λ	857						
	$\bar{\nu}$	11668						
	$\log \epsilon$	-0,23						
Mn^{2+}	λ	510	424	386	397	358	343	314
	$\bar{\nu}$	19600	23584	25906	25188	27932	29154	31400
	$\log \epsilon$	-	-	-	-	-	-	-
Co^{2+}	λ	1350	685	535	~ 492	~ 416		
	$\bar{\nu}$	7407	14598	18700	~ 20325	~ 24038		
	$\log \epsilon$	0,43	-0,22	1,06	-	$\sim 0,18$		
Ni^{2+}	λ	1280	770	~ 700	~ 540	415		
	$\bar{\nu}$	7813	12987	~ 14300	~ 18518	24096		
	$\log \epsilon$	0,58	0,61	-	$\sim -0,5$	1,03		
Cu^{2+}	λ	840						
	$\bar{\nu}$	11900						
	$\log \epsilon$	1,58						

Tabelle 10 : Lichtabsorption

Zentralion	Bandenmaxima (λ in μ , $\bar{\nu}$ in cm^{-1}), Intensitäten			
$d^3 \text{ Cr}^{3+}$	$(de^3\bar{f})^2 E_g$ ~ 700 ~ 14300 -	$(de^2 d\bar{f})^4 T_{2g}$ 630 15873 1,48	$(de^2 d\bar{f})^4 T_{1g}$ 444 22522 1,50	
$d^5 \text{ Fe}^{3+}$	$(de^4 d\bar{f})^4 T_{1g}$ 857 11669 -0,23			
$d^5 \text{ Mn}^{2+}$	$(de^4 d\bar{f})^4 T_{1g}$ 510 19600 -	$(de^4 d\bar{f})^4 T_{2g}$ 424 23584 -	$(de^3 d\bar{f}^2)^4 E_g$ 386 25906 -	$(de^3 d\bar{f}^2)^4 A_{1g}$ 397 25188 -
$d^7 \text{ Co}^{2+}$	$(de^4 d\bar{f}^3)^4 T_{2g}$ 1350 7407 0,43	$(de^3 d\bar{f}^4)^2 E_g$ 685 14598 -0,22	$(de^4 d\bar{f}^3)^4 A_{2g}$ 535 18700 1,06	$(de^4 d\bar{f}^3)^4 T_{1g}$ ~ 492 ~ 20325 -
$d^8 \text{ Ni}^{2+}$	$(de^5 d\bar{f}^3)^3 T_{2g}$ 1280 7813 0,58	$(de^5 d\bar{f}^3)^3 T_{1g}$ ~ 700 770 ~ 14300 12987 0,61	$(de^6 d\bar{f}^2)^1 E_g?$ $(de^5 d\bar{f}^3)^1 T_{1g}?$ ~ 540 $\sim 18518 \sim 0,5$	$(de^4 d\bar{f}^4)^3 T_{1g}$ 415 24096 1,03
$d^9 \text{ Cu}^{2+}$	$(de^5 d\bar{f}^4)^2 T_{2g}$ 840 11900 1,58			

Durch stärkere Umrahmung sind die Interkombinationsbanden,
zuzuordnen sind,

von $[\text{Me}(\text{DMSO})_6]^{n+}$ -Komplexionen

(in log ϵ) und zugehörige angeregte Zustände				Grundzustand
				$(d\epsilon^3)^4 A_{2g}$
				$(d\epsilon^3 d\gamma^2)^6 A_{1g}$
$(d\epsilon^3 d\gamma^2)^4 T_{2g}$ 358 27932 -	$(d\epsilon^3 d\gamma^2)^4 E_g$ 343 29154 -	$(d\epsilon^3 d\gamma^2)^4 T_{1g}$ 314 31400 -		$(d\epsilon^3 d\gamma^2)^6 A_{1g}$
$(d\epsilon^4 d\gamma^3)^2 A_{1g}$ ~ 416 ~ 24038 < 0,18				$(d\epsilon^5 d\gamma^2)^4 T_{1g}$
				$(d\epsilon^6 d\gamma^2)^3 A_{2g}$
				$(d\epsilon^6 d\gamma^3)^2 E_g$

die Übergängen zwischen Termen verschiedener Multiplizität besonders herausgehoben.

Tabelle 11 : Vergleich der Dq-Werte [in cm^{-1}] von HexaDMSO- und Hexaquo-Komplexionen

Me	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
DMSO	1587	1280	740	850	781	1190
H_2O	1740 ⁽¹⁹⁾	1430 ⁽¹⁹⁾	850 ⁽¹⁹⁾	930 ⁽¹⁹⁾	850 ⁽¹⁹⁾	1260

Vergleich der B-Werte [in cm^{-1}] von HexaDMSO- und Hexaquo-Komplexionen

Me	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
DMSO	680	740	820	940	920	-
H_2O	725 ⁽¹⁹⁾	815 ⁽¹⁹⁾	835 ⁽¹⁹⁾	970 ⁽²⁷⁾	940 ⁽¹⁹⁾	-

Tabelle 12 : Stellung von DMSO in der spektrochemischen Serie bei Cu^{2+} -Komplexionen

Ligand	Cl^-	DMSO	M	DMFA	H_2O	THF
Dq [cm^{-1}]	650 ⁽¹⁴⁾	1190	1212	1242	1260	1274

Ligand	AN	enta ⁴⁻	NH_3	en
Dq [cm^{-1}]	1342	1360 ⁽²⁷⁾	1510 ⁽²⁷⁾	1640 ⁽²⁷⁾

DMSO = Dimethylsulfoxyd

AN = Acetonitril

M = Methanol

enta⁴⁻ = Aethylendiamintetraacetat

DMFA = Dimethylformamid

THF = Tetrahydrofuran

en = Aethylendiamin

3.1.2.3.2. Reflexionsmessungen

Die Reflexionsspektren der Substanzen $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{DMSO}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ und $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{DMSO}$ sind in der Abbildung 13 wiedergegeben. Auf der Ordinate ist $\log f(R)$ linear aufgetragen, wobei $f(R)$ die Kubelka-Munk-Funktion

$$f(R) \equiv \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{\epsilon c}{0,4343s} \quad (4)$$

ist. In Gleichung 4 ist ϵ der molare dekadische Extinktionskoeffi-

zient, c die Konzentration, s der von der Korngröße anhängige mittlere Streukoeffizient und R das relative diffuse Reflexionsvermögen

$$R = \frac{I_{\text{refl.}}}{I_{\text{refl. Standard}}} .$$

Auf der Abszisse ist in der üblichen Weise die Wellenzahl $\bar{\nu}$ linear aufgetragen.

In Tabelle 13 sind die Bandenlagen der Reflexionsspektren eingetragen und denen der entsprechenden Absorptionsspektren gegenübergestellt. Im zweiten Teil der Tabelle sind die Daten der analogen Aquokomplexverbindungen zusammengestellt.

Das Reflexionsspektrum von $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{DMSO}$ ist mit dem Absorptionsspektrum des $[\text{Cr}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ -Ions in DMSO identisch, wie aus der Lage der Bandenmaxima auf der Abszisse und aus der Übereinstimmung des Kurvenbildes ersichtlich ist. Damit läßt sich dem grünen $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{DMSO}$ die Komplexformel $[\text{Cr}(\text{DMSO})_6]\text{Cl}_3$ zuschreiben.

Auch die Absorptions- und Reflexionsspektren von $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ stimmen überein, so daß Gleichheit der Komplexionen in Lösung und im kristallisierten Zustand angenommen werden kann. Wie unter 4.2. ausgeführt wird, kommt dem absorbierenden Komplexion die Konstitutionsformel $\text{cis-}[\text{CrCl}_2(\text{DMSO})_4]^+$ zu.

Das Reflexionsspektrum des $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{DMSO}$ weicht geringfügig vom Absorptionsspektrum des $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ in HCl-gesättigtem DMSO - dessen absorbierender Komplexverbindung unter 4.2. die Formel $[\text{CrCl}_3(\text{DMSO})_3]$ zugeschrieben wird - ab. Einerseits ist die schwache Aufspaltung der langwelligen Hauptbande des Reflexionsspektrums im Lösungsspektrum nicht vorhanden, andererseits liegen die beiden Hauptbanden des Lösungsspektrums etwa 15 m μ langwelliger als die entsprechenden Banden im Reflexionsspektrum.

Diese geringe Abweichung läßt sich vermutlich durch eine kleine, analytisch nicht erfaßbare Menge $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ im Abbauprodukt erklären. Sicherlich ist die Annahme berechtigt, daß bei den Spektren die gleiche absorbierende Verbindung, $[\text{CrCl}_3(\text{DMSO})_3]$, zugrunde liegt.

Tabelle 13 : Bandenmaxima von Chloro-DMSO- und Chloro-aquo- sowie HexaDMSO- und Hexaquo-Komplexverbindungen des Cr^{3+}

DMSO-Verbindungen

Substanz bzw. Komplexion	Koordinaten	Interk. bande	Hauptbande			gemessen in
			Ia	Ib	II	
$[\text{CrCl}_3(\text{DMSO})_3]$	λ		715	695	500	Reflexion
	$\bar{\nu}$		14126	14388	20000	
	log ϵ		-	-	-	
$[\text{CrCl}_2(\text{DMSO})_4]\text{Cl}$ •DMSO	λ		705	675	490	Reflexion
	$\bar{\nu}$		14184	14815	20408	
	log ϵ		-	-	-	
$[\text{CrCl}_2(\text{DMSO})_4]^+$	λ		705	675	485	Absorption
	$\bar{\nu}$		14184	14815	20408	
	log ϵ		1,66	1,70	1,58	
$[\text{Cr}(\text{DMSO})_6]\text{Cl}_3$	λ	700		640	440	Reflexion
	$\bar{\nu}$	14300		15625	22723	
	log ϵ	-		-	-	
$[\text{Cr}(\text{DMSO})_6]^{3+}$	λ	700		630	444	Absorption
	$\bar{\nu}$	14300		15873	22522	
	log ϵ	-		1,48	1,50	

Aquo-Verbindungen

$[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	λ			665	475	Absorption ⁽²¹⁾
	$\bar{\nu}$			15038	21053	
	log ϵ			-	-	
$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	λ			635	450	Absorption ⁽²¹⁾
	$\bar{\nu}$			15748	22222	
	log ϵ			1,38	1,45	
$[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	λ			605	430	Absorption ⁽²¹⁾
	$\bar{\nu}$			16529	23256	
	log ϵ			1,25	1,33	
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	λ	635		576	406	Absorption ⁽²²⁾
	$\bar{\nu}$	15748		17351	24631	
	log ϵ	-		1,12	1,19	

Abb.:13 Reflexionsspektren der Verbindungen

$\text{cis} [\text{CrCl}_2(\text{DMSO})_4] \text{Cl} \cdot \text{DMSO}$ —

$[\text{CrCl}_3(\text{DMSO})_3]$ - - -

$[\text{Cr}(\text{DMSO})_6] \text{Cl}_3$ - - -

unverdünnt, gegen BaSO_4
als Standard gemessen.

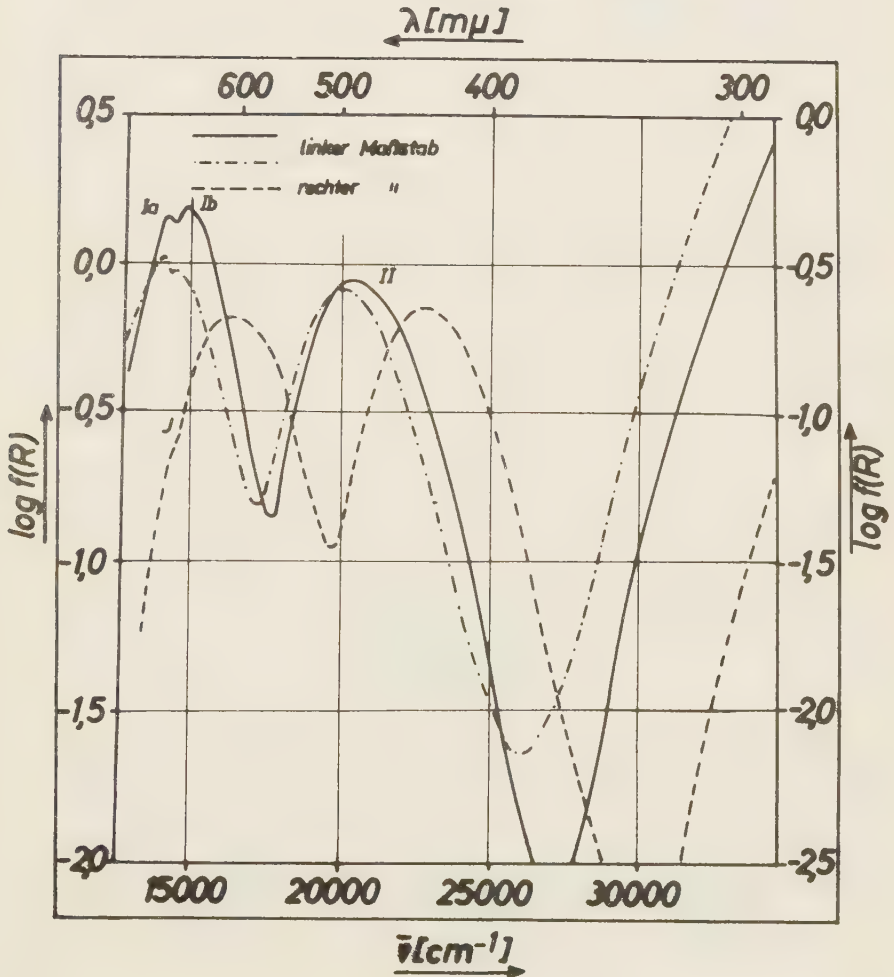
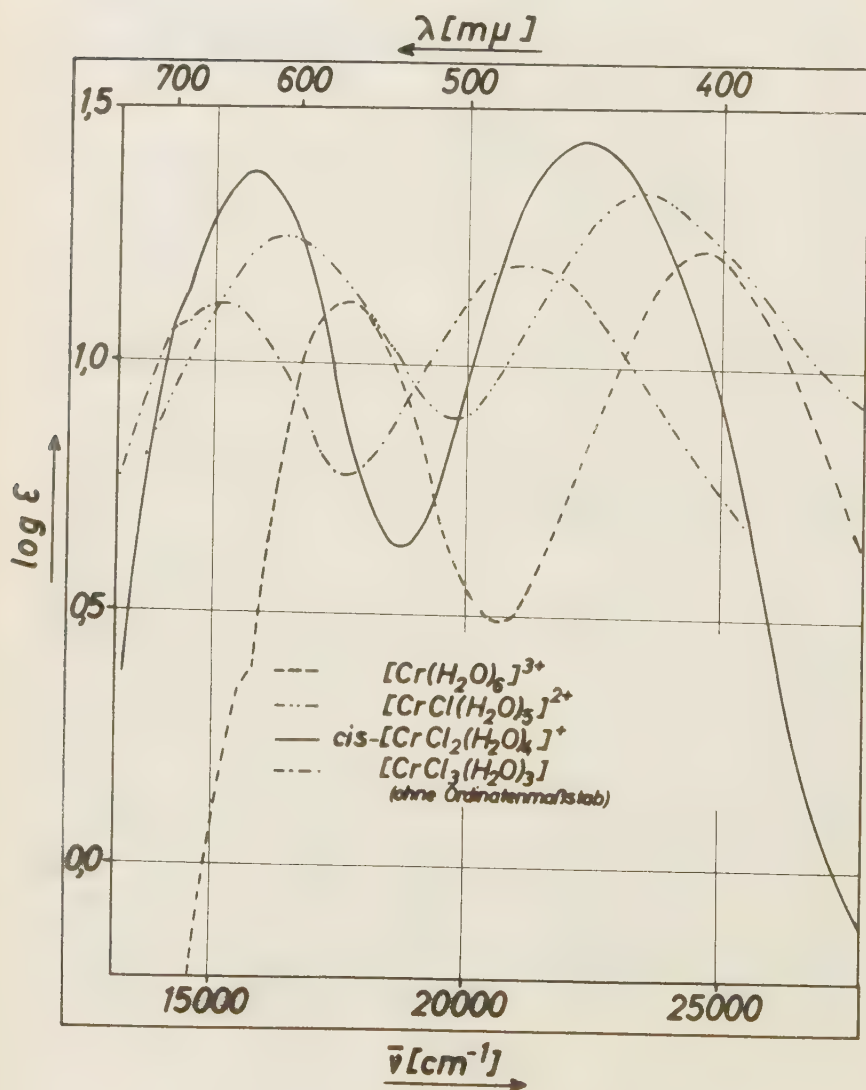


Abb.:14 Absorptionsspektren der bekannten
Chloro-aquo-Verbindungen vom Cr^{3+} -Ion



3.2. Messungen am Gleichgewicht CrCl_3 -DMSO

3.2.1. Untersuchungsmethoden

3.2.1.1. Spektralphotometrische Messungen

Die spektralphotometrischen Messungen wurden mit einem Spektralphotometer Unicam, Typ SP 500, durchgeführt. Für die Messungen bei $20,0^\circ\text{C}$ dienten Kastenküvetten aus Quarzglas der Fa. Hellma mit den Schichtdicken 1, 10 und 40 mm, für Untersuchungen bei höheren Temperaturen Spezialküvetten aus verschmolzenem Quarzglas der Fa. Heraeus mit 10 mm Schichtdicke. Die Küvetten wurden mit dem bei Kling⁽²⁰⁾ skizzierten Küvettenhalter temperiert. Der bei den Untersuchungen benutzte Thermostat der Fa. Lauda wurde bei den hohen Versuchstemperaturen mit Äthylenglykol gefüllt.

Es wurden von $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ in wasserfreiem DMSO Lösungen der Konzentrationen 0,0320 m, 0,00320 m, 0,00032 m und 0,0134 m bei der Versuchstemperatur $20,0^\circ\text{C}$ untersucht. Außerdem wurde eine Lösung von $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ ($c = 0,0144$ m) zusammen mit wasserfreiem LiCl ($c = 3,0$ m) in wasserfreiem DMSO vermessen. Eine weitere Lösung wurde durch Auflösen von $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ in HCl-gesättigtem DMSO erhalten.

Die Experimente bei den Temperaturen 78°C , 135°C und 168°C beschränkten sich auf die Chromchlorid-DMSO-Lösung der Konzentration 0,0134 m und auf die oben erwähnte Chromchlorid-Lithiumchlorid-DMSO-Lösung.

Die Spektren bei $20,0^\circ\text{C}$ wurden nach vier bis sechs Wochen, die bei höheren Temperaturen nach einigen Stunden reproduziert.

3.2.1.2. Leitfähigkeitsmessungen

Mit Hilfe eines Leitfähigkeitsmeßgerätes der Fa. Radiometer, Kopenhagen, Typ CDM 2d, und einer temperierbaren Leitfähigkeitszelle der Fa. WTW, Typ LDT, wurden die Leitfähigkeiten von $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ in DMSO bei den Konzentrationen 0,0313 m, 0,0134 m und 0,00306 m bestimmt. Weiterhin wurden die Leitfähigkeiten von wasserfreiem LiCl ($c = 0,0134$ m) und $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DMSO}$ ($c = 0,00447$ m) in wasserfreiem DMSO gemessen. Zur Thermostati-

sierung der Meßzelle diene der oben erwähnte, mit Äthylenglykol gefüllte Thermostat.

Bei den Untersuchungen wurden die Temperaturen in Intervallen von 10°C gesteigert; auf hinreichende Zeit zum Temperatureausgleich wurde geachtet. Danach wurde dieselbe Meßreihe in umgekehrter Richtung, also von hohen zu niedrigen Temperaturen, ausgeführt.

3.2.2. Meßergebnisse

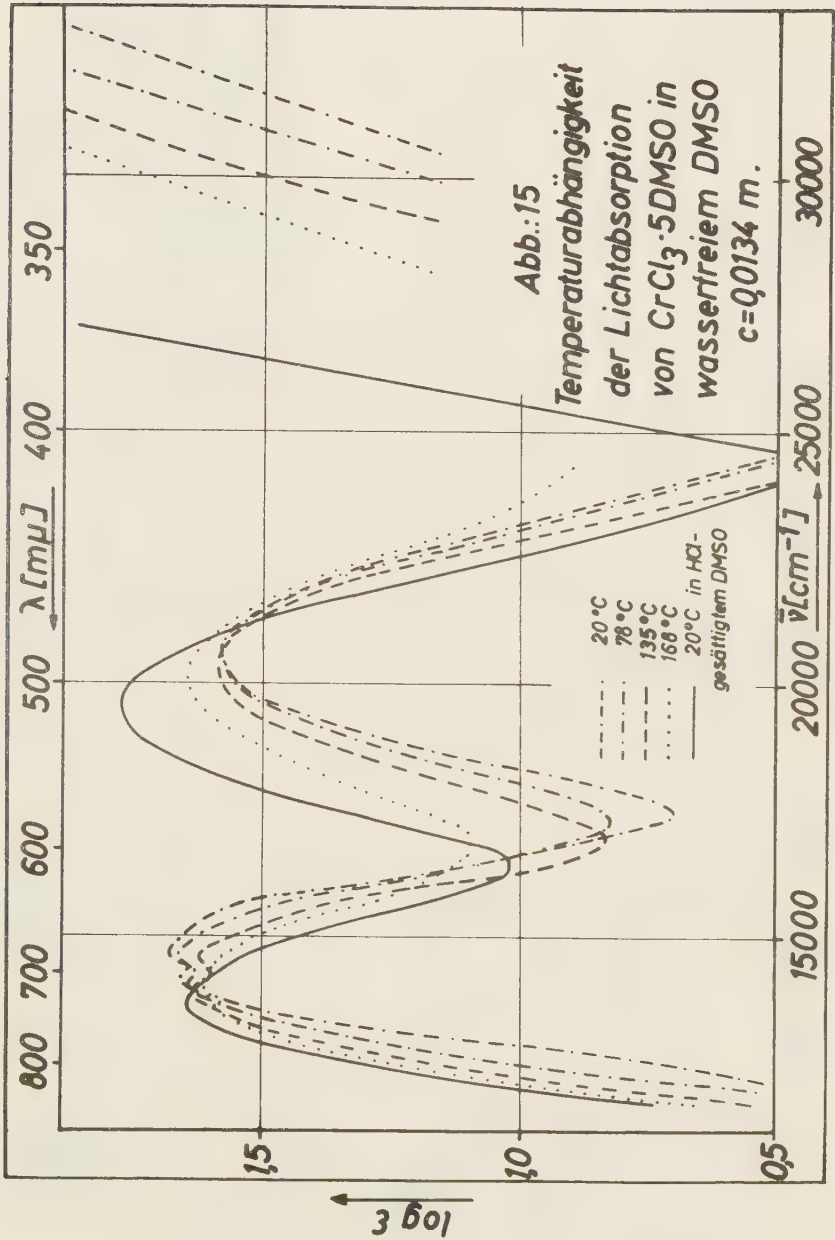
3.2.2.1. Spektralphotometrische Messungen

Die Untersuchungen bei $20,0^{\circ}\text{C}$ ergaben, daß für die Lösungen von $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ in DMSO im Konzentrationsbereich von $0,00032 \text{ m}$ bis $0,0320 \text{ m}$ das Lambert-Beer'sche Gesetz (s. Gl. (3), Seite 32) gilt. Das Absorptionsspektrum des Chromchlorid in DMSO ist gegenüber dem des Chromperchlorat in DMSO um etwa $40 \text{ m}\mu$ nach längeren Wellen verschoben. Die langwellige Hauptbande des in Abbildung 8 dargestellten Absorptionsspektrums zeigt eine deutliche Aufspaltung.

Die Ergebnisse der Untersuchung über die Temperaturabhängigkeit der Lichtabsorption von $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ bzw. $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ mit LiCl in DMSO sind in den Abbildungen 15 und 16 niedergelegt. Die Koordinaten der Bandenmaxima bei den verschiedenen Versuchstemperaturen sind in der Tabelle 14 angegeben. Bei den Werten von $\log \epsilon$ ist die durch die Wärmeausdehnung bedingte Verdünnung der Lösung durch Korrektur berücksichtigt.

In Tabelle 15 sind die Abszissenwerte der Bandenmaxima für die Lösung von $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ in HCl-gesättigtem DMSO bei $20,0^{\circ}\text{C}$ angeführt.

Man beobachtet mit steigender Temperatur der Chromchlorid-Lösung eine Rotverschiebung der Hauptbanden, wobei sie sich denen des Chromchlorid in HCl-gesättigtem DMSO nähern. Die Aufspaltung der langwelligen Hauptbande wird damit kleiner. Qualitativ gleichartig verhält sich die Lösung von Chromchlorid und Lithiumchlorid in DMSO. Nur ist die Rotverschiebung gegenüber der reinen Chromchlorid-Lösung bei höheren Temperaturen etwas größer.



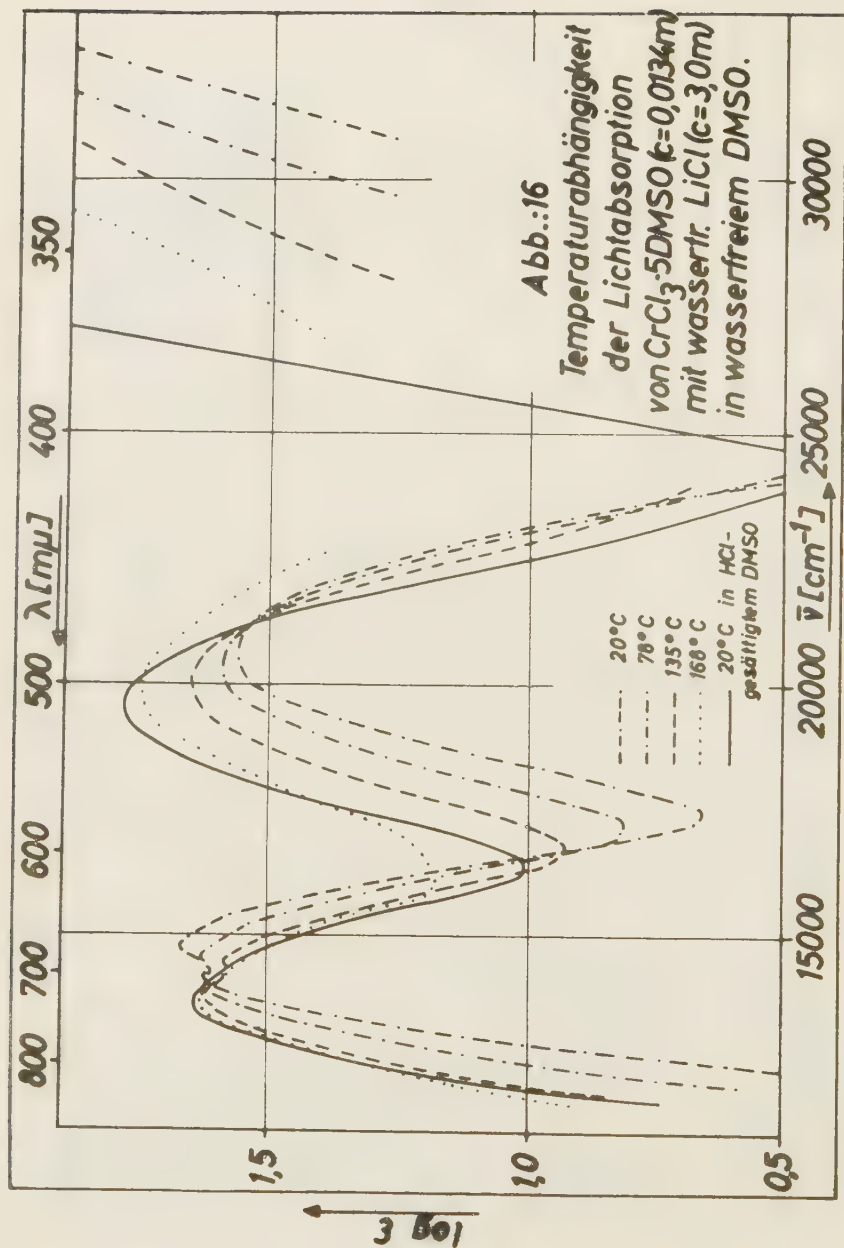


Tabelle 14 : Koordinaten der Bandenmaxima von $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ bzw. $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ mit LiCl in DMSO bei verschiedenen Temperaturen

t [°C]	Lösung	Hauptbande					
		Ia		Ib		II	
		λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$
20,0	$\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ -DMSO	705	1,66	675	1,70	485	1,58
	$\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ -LiCl-DMSO	705	1,63	675	1,67	485	1,57
78	$\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ -DMSO	710	1,65	682	1,67	485	1,58
	$\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ -LiCl-DMSO	710	1,63	682	1,64	490	1,60
135	$\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ -DMSO	715	1,64	685	1,63	492	1,59
	$\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ -LiCl-DMSO	720	1,63	692	1,59	500	1,66
168	$\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ -DMSO	718	1,62	690	1,61	500	1,65
	$\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ -LiCl-DMSO	727	1,63	698	1,59	505	1,66

Tabelle 15 : Abszissenwerte der Bandenmaxima von $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ in HCl-gesättigtem DMSO

t [°C]	Lösung	Hauptbande	
		I	II
20,0	$\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ -HCl-DMSO	730	512

3.2.2.2. Leitfähigkeitsmessungen

Tabelle 16 bzw. Abbildung 17 veranschaulichen die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen. In beiden Darstellungen ist die Äquivalentleitfähigkeit

$$\Lambda_c = \frac{\kappa}{\eta} [\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Äquiv.}^{-1}] \quad (5)$$

angegeben. In Gleichung (5) bedeuten κ [$\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$] die spezifische Leitfähigkeit und η [Äquiv. cm^{-3}] die Äquivalentkonzentration. Die durch die Wärmeausdehnung bedingte Verdünnung der Lösung ist durch Korrektur berücksichtigt.

Die Leitfähigkeitskurven von wasserfreiem Lithiumchlorid

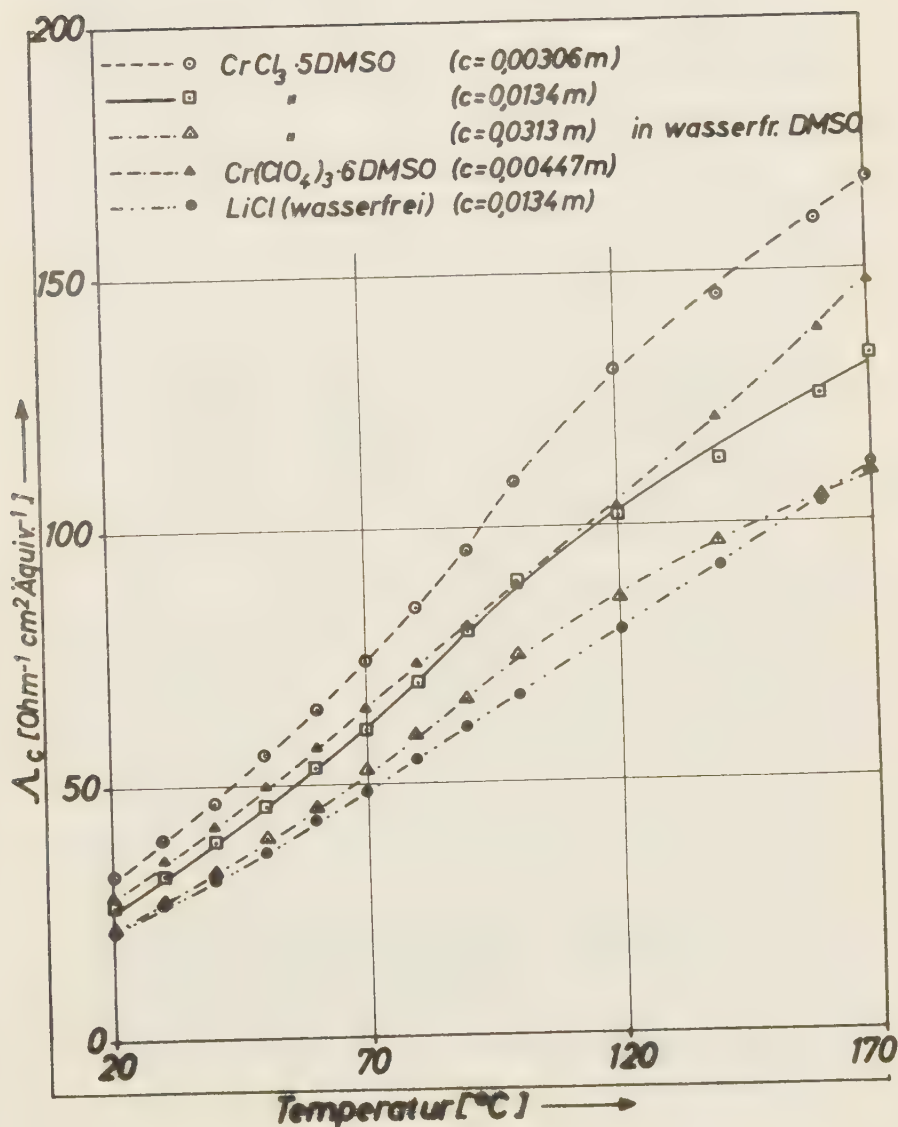
und $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DMSO}$ in wasserfreiem DMSO zeigen praktisch einen linearen Verlauf. Nur in dem Gebiet von $20,0^\circ\text{C}$ bis $50,0^\circ\text{C}$ ist der Anstieg etwas stärker als linear.

Auch die Leitfähigkeiten von Chromchlorid in DMSO verlaufen in dem Intervall von 20°C bis 80°C etwas steiler als linear. Von 80°C bis 100°C zeigt die Kurve gradlinigen Verlauf, oberhalb 100°C weicht sie von der Geraden zu kleineren Leitfähigkeiten hin ab.

Tabelle 16 : Temperaturabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeiten verschiedener Salzlösungen

t[°C]	wasserfr. LiCl	$\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DMSO}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$		
	c = 0,0134 m	c = 0,00447 m	0,0313 m	0,0134 m	0,00306 m
20,0	21,6	28,3	22,0	26,2	32,0
30,0	26,3	35,3	27,4	32,2	39,2
40,0	31,2	41,7	32,9	38,7	46,7
50,0	36,7	49,7	39,0	45,5	55,9
60,0	42,4	57,0	45,4	52,8	64,4
70,0	48,2	64,4	52,4	60,7	73,9
80,0	54,1	72,8	59,1	69,8	84,6
90,0	60,5	80,9	66,8	79,9	95,8
100	66,9	88,6	78,8	91,1	109
110	-	-	80,7	95,7	120
120	79,3	104	86,0	102	131
130	-	-	92,0	109	139
140	91,2	121	96,2	113	145
150	-	-	101	121	154
160	104	138	105	125	160
170	111	148	110	133	168

Abb.: 17 Temperaturabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit.



4. DISKUSSION

4.1. Vergleich der verschiedenen DMSO-Komplexe

In Tabelle 2 sind die nach 2.1. präparierten Substanzen denen von Cotton und Francis⁽²⁾ gegenübergestellt. Der unterschiedliche DMSO-Gehalt ergibt sich durch die verschiedenartige Präparationsweise. Während in der vorliegenden Arbeit die Substanzen aus überschüssigem DMSO kristallisiert wurden, erhielten Cotton und Francis ihre Verbindungen durch Abpumpen des freien DMSO bei 65°C.

In der gleichen Tabelle sind die oberhalb 0°C beständigen Hydrate aufgeführt. In vielen Fällen zeigen unter Berücksichtigung von Tabelle 8 (Ergebnisse des thermischen Abbaus) die DMSO-Solvate die gleiche Bruttoformel wie die Hydrate.

$\text{CrBr}_3 \cdot 6\text{DMSO}$	bzw. $6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoJ}_2 \cdot 6\text{DMSO}$	bzw. $6\text{H}_2\text{O}$
$\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{DMSO}$	bzw. $2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{DMSO}$	bzw. $6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{DMSO}$	bzw. $6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiJ}_2 \cdot 6\text{DMSO}$	bzw. $6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DMSO}$	bzw. $6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{DMSO}$	bzw. $3\text{H}_2\text{O}$
$\text{MnJ}_2 \cdot 4\text{DMSO}$	bzw. $4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}$	bzw. $2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{DMSO}$	bzw. $6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{DMSO}$	bzw. $4\text{H}_2\text{O}$
$\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{DMSO}$	bzw. $6\text{H}_2\text{O}$		

Grundsätzlich beobachtet man bei den DMSO-Solvaten eine ähnliche Mannigfaltigkeit der Verbindungen wie bei den Hydraten.

Bei Ausschluß von Feuchtigkeit sind die DMSO-Verbindungen sehr beständig. An feuchter Luft werden sie jedoch verschieden schnell zersetzt. Beispielsweise zerfließen $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{DMSO}$ und $\text{CoBr}_2 \cdot 8\text{DMSO}$ in wenigen Minuten, hingegen ist das $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}$ ein bis zwei Tage beständig. $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DMSO}$, die beständigste aller Verbindungen, ist selbst nach einem Jahr noch völlig unverändert. $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DMSO}$ löst sich sogar in kaltem Wasser nur sehr langsam auf.

Die Löslichkeit der Verbindungen in organischen Lösungsmitteln geht aus Tabelle 4 hervor. Dimethylformamid, Methanol und Acetonitril sind sehr gute Lösungsmittel, Chloroform, Dioxan, Äther und Benzol haben praktisch kein Lösungsvermögen. Die Lösungsmittel Tetrahydrofuran und Aceton nehmen eine Mittelstellung ein.

Die DMSO-Halogenid-Verbindungen zeigen in DMSO je nach Konzentration und Temperatur der Lösung verschiedene Farben:

CoBr ₂ ·8DMSO in DMSO :	rotviolett	⇌	dunkelblau		
	(verd., Kälte)		(konz., Wärme)		
CoCl ₂ ·3DMSO in DMSO :	blaurot	⇌	dunkelblau		
	(Kälte)		(Wärme)		
NiCl ₂ ·3DMSO in DMSO :	gelb	⇌	grün	⇌	blau
	(Kälte)		(Wärme)		(Hitze)
CrCl ₃ ·5DMSO in DMSO :	grauviolett	⇌	hellrot		
	(Kälte)		(Wärme)		

Dabei handelt es sich um reversible Solvatgleichgewichte, indem innerkomplex gebundenes DMSO gegen Halogenid bzw. Halogenid gegen DMSO ausgetauscht wird. In der Mehrzahl der Fälle dürften Halogeno-DMSO-Komplexe $[\text{MeX}_q(\text{DMSO})_{6-q}]^{(n-q)+}$ mit $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , J^- in Lösung vorliegen. Bei Co und Ni sind jedoch auch Konfigurationswechsel von oktaedrischer zu tetraedrischer Symmetrie wahrscheinlich ⁽²³⁾.

Die Lösungen der Perchlorate zeigen wegen der geringen Koordinationstendenz des ClO_4^- -Ions keine Farbänderung bei Temperaturerhöhung (s. Spalte 1 der Tabelle 4). In ihnen liegen $[\text{Me}(\text{DMSO})_6]^{n+}$ -Kationen neben ClO_4^- -Anionen vor.

Auch die kristallisierten DMSO-Metallperchlorate enthalten HexadMSO-Metallkationen $[\text{Me}(\text{DMSO})_6]^{n+}$, wie aus einem Vergleich der Absorptionsspektren von Ni^{2+} und Co^{2+} mit den von Cotton und Francis ^(2,24) gemessenen Reflexionsspektren hervorgeht. Die festen DMSO-Halogenid-Verbindungen $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{DMSO}$, $\text{CoBr}_2 \cdot 3\text{DMSO}$, $\text{CoJ}_2 \cdot 3\text{DMSO}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{DMSO}$ und $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{DMSO}$ haben nach Ansicht der gleichen Autoren die Konstitution $[\text{Me}(\text{DMSO})_6][\text{MeX}_4]$ ^(2,24) (s. auch 23).

Über die Struktur der DMSO-Verbindungen läßt sich zunächst noch wenig sagen. Es ist lediglich als sicher zu werten, daß die Koordination der DMSO-Moleküle, deren permanentes Dipolmoment etwa 4 Debye beträgt ^(1,2), über den Sauerstoff erfolgt, wie durch IR-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden konnte. Es sind nur zwei Verbindungen bekannt, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}$ und $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}$, in denen das Schwefelatom koordiniert ^(23,25).

4.2. Gleichgewicht CrCl_3 -DMSO

Die Untersuchungen am Gleichgewicht CrCl_3 -DMSO ergaben sich aus der Beobachtung, daß beim Erhitzen einer Lösung von CrCl_3 -DMSO in DMSO eine Farbänderung auftrat. Die bei $20,0^\circ\text{C}$ grauviolette Lösung verfärbt sich bei Temperaturerhöhung nach hellrot. Beim Abkühlen erhält man wieder die ursprüngliche grauviolette Farbe.

Die spektralphotometrischen Messungen ergeben, daß mit zunehmender Temperatur die beiden Chrombanden, die im sichtbaren Spektralbereich liegen, nach längeren Wellen rücken (s. Abbildungen 15 und 16). Beim Abkühlen auf $20,0^\circ\text{C}$ wird das anfängliche Absorptionsspektrum zurückerhalten. Es handelt sich also um ein reversibles, temperaturabhängiges Gleichgewicht.

Das Absorptionsspektrum, das man nach Auflösen der $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ -Verbindung in DMSO erhält, ist nach sechswöchigem Stehen der Lösung im Dunkeln reproduzierbar. Da außerdem im Konzentrationsbereich von $0,0320 \text{ m}$ bis $0,00032 \text{ m}$ das Lambert-Beer'sche Gesetz gilt, liegt in der Lösung, unabhängig von ihrer Konzentration, nur eine Spezies vor.

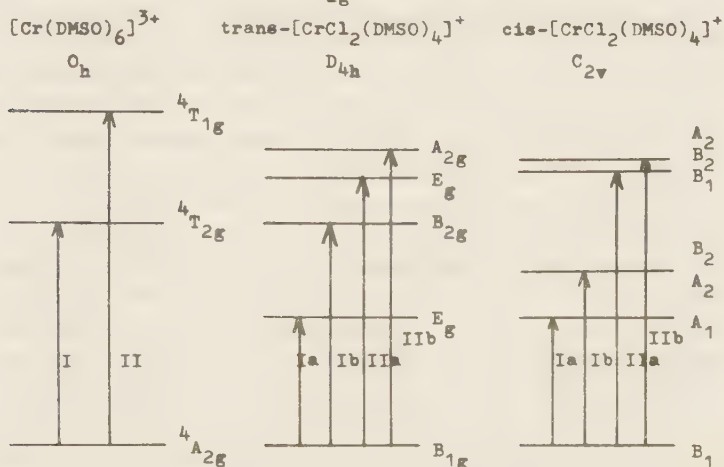
Durch Titration der Chlorionen mit einer $0,1 \text{ n}$ Lösung von Silbernitrat in DMSO konnte festgestellt werden, daß nur ein Drittel des Gesamtchlorid ionogen gebunden ist. Es liegt also bei $20,0^\circ\text{C}$ im untersuchten Konzentrationsbereich das Chromchlorid als $[\text{CrCl}_2(\text{DMSO})_4]^+ \text{Cl}^-$ vor.

Mit Hilfe ligandenfeldtheoretischer Betrachtungen läßt sich aus dem Absorptionsspektrum des Komplexions eine Aussage über die sterische Anordnung der Cl^- -Liganden gewinnen.

Bei Einschaltung eines oktaedrischen Ligandenfeldes spaltet der Grundterm ^4F des freien Cr^{3+} -Ions in drei Folgeterme auf (s. auch 3.1.2.3.1.). Den Elektronenübergängen vom Grundterm $^4\text{A}_{2g}$ zu den Termen $^4\text{T}_{2g}$ bzw. $^4\text{T}_{1g}$ entsprechen die beiden Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich.

Wird die Symmetrie O_h , die beim $[\text{Cr}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ -Ion vorliegt, durch Einbau zweier Cl^- -Liganden erniedrigt, so spalten die T-Terme je in zwei weitere Terme auf, wobei aber die Aufspaltung des höher gelegenen $^4\text{T}_{1g}$ -Termes so gering ist, daß sie im vorliegenden Fall nicht wahrgenommen werden kann. Die Folgeterme von $^4\text{T}_{2g}$ liegen bei cis-Konfiguration der Cl^- -Liganden auf der

Energieskala unter dem ursprünglichen ${}^4T_{2g}$ -Term, bei trans-Konfiguration liegt nur ein Spaltterm tiefer, während der andere auf der Energieskala an der Stelle des ${}^4T_{2g}$ -Terms liegt.



Überträgt man die ligandenfeldtheoretischen Erkenntnisse auf die Absorptionsspektren, so wird bei cis-Stellung der Cl^- -Liganden die langwellige Hauptbande in zwei eng beieinander liegende Banden aufspalten, die beide gegenüber der entsprechenden Bande des oktaedrischen Komplexions nach längeren Wellen verschoben sind. Bei trans-Stellung der Liganden rückt nur eine Bande nach längeren Wellen. Die andere bleibt an der Stelle der Oktaederbande stehen.

Vergleicht man die Absorptionsspektren von $CrCl_3 \cdot 5DMSO$ und $Cr(ClO_4)_3 \cdot 6DMSO$ in DMSO (s. Abbildung 8), so geht daraus eindeutig hervor, daß das Komplexion $[CrCl_2(DMSO)_4]^+$ cis-Konfiguration besitzt. Ein möglicher Anteil trans-Verbindung ist im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht erfaßbar.

Die weiteren Untersuchungen befaßten sich mit der Frage, welche der drei folgenden, grundsätzlich möglichen Reaktionen für die Farbverschiebung verantwortlich ist :

1. das cis-Ion lagert sich zum Teil in das trans-Ion um,
2. einer der beiden Cl^- -Liganden wird gegen DMSO ausgetauscht,
3. einer der vier DMSO-Liganden wird gegen Cl^- ausgetauscht.

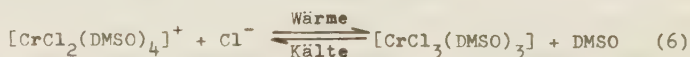
Die Möglichkeit 1. läßt sich nach dem oben Erwähnten sofort ausschließen. Mit zunehmender Reaktionstemperatur müßte eine der

Teilbanden in Richtung der Oktaederbande gehen. Aus den Abbildungen 15 und 16 ist ersichtlich, daß das nicht der Fall ist.

Die Frage nach Reaktion 2. läßt sich durch eine Analogiebeurteilung beantworten. Von Untersuchungen am Gleichgewicht $\text{CrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ weiß man ⁽²¹⁾, daß bei Ersatz von H_2O durch Cl^- die Hauptbanden um etwa 25 m μ nach längeren Wellen gehen. Bei der weitgehenden Ähnlichkeit der Komplexfeldstärke von H_2O und DMSO ist zu erwarten, daß die Verhältnisse hier qualitativ gleich sind. Außerdem ergeben ligandenfeldtheoretische Überlegungen, daß die Verbindung $[\text{CrCl}_3(\text{DMSO})_3]$ langwelliger liegende Absorptionsbanden haben muß als das Komplexion $[\text{CrCl}_2(\text{DMSO})_4]^+$, gleichgültig, ob die Cl^- -Liganden kanten- oder flächenständig sind. Damit ist die Annahme berechtigt, daß die Rotverschiebung beim Erhitzen der Chromchlorid-Lösung nicht Reaktion 2., sondern Reaktion 3. entspricht, daß nämlich das dritte, ionogen gebundene Cl^- -Ion teilweise in den Komplex eingebaut wird.

Weiteren Aufschluß geben die Leitfähigkeitsmessungen, die an den Chromchlorid-DMSO-Lösungen durchgeführt wurden. Bei den drei untersuchten Lösungen ließ sich zeigen, daß mit steigender Temperatur die Leitfähigkeit zunächst etwas steiler als linear ansteigt, zwischen 80°C und 100°C linear verläuft und oberhalb 100°C nach kleineren Leitfähigkeiten, als aus dem linearen Teil zu erwarten wäre, abbiegt (s. Abbildungen 17 und 18).

Das Absinken der Leitfähigkeit unter den zu erwartenden Wert läßt sich nur mit der Annahme erklären, daß sich die Anzahl der leitenden Teilchen, der Ionen, verringert. Diesen experimentellen Befund vermag nur Reaktion 3. zu erfassen, denn durch Einbau von Cl^- entsteht ein nullwertiger Komplex, der zur Leitfähigkeit keinen Beitrag liefert. Unabhängig von den spektralphotometrischen Messungen liefert damit auch diese Untersuchungsmethode die gleichen qualitativen Ergebnisse, und die Formulierung des temperaturabhängigen Gleichgewichtes nach



kann als gesichert betrachtet werden.

Es soll nun untersucht werden, ob die bisherigen qualitativen Ergebnisse auch eine quantitative Aussage gestatten. Es ist leicht einzusehen, daß die spektralphotometrischen Messungen nur eine grobe Abschätzung der Gleichgewichtslage erlauben. Zwar ist der durch die Wärmeausdehnung und damit Verdünnung der Lösung entstehende Fehler mit Kenntnis des Ausdehnungskoeffizienten des DMSO, den man aus seinen Dichten bei verschiedenen Temperaturen erhalten kann, korrigierbar, jedoch machen die vergrößerten Halbwertsbreiten der Absorptionsbanden bei hohen Temperaturen eine exakte Berechnung mit Hilfe der Extinktionswerte unmöglich. Außerdem müßte zur Berechnung das im Hinblick auf die Extinktionswerte recht unsichere Absorptionsspektrum des $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ in HCl-gesättigtem DMSO herangezogen werden.

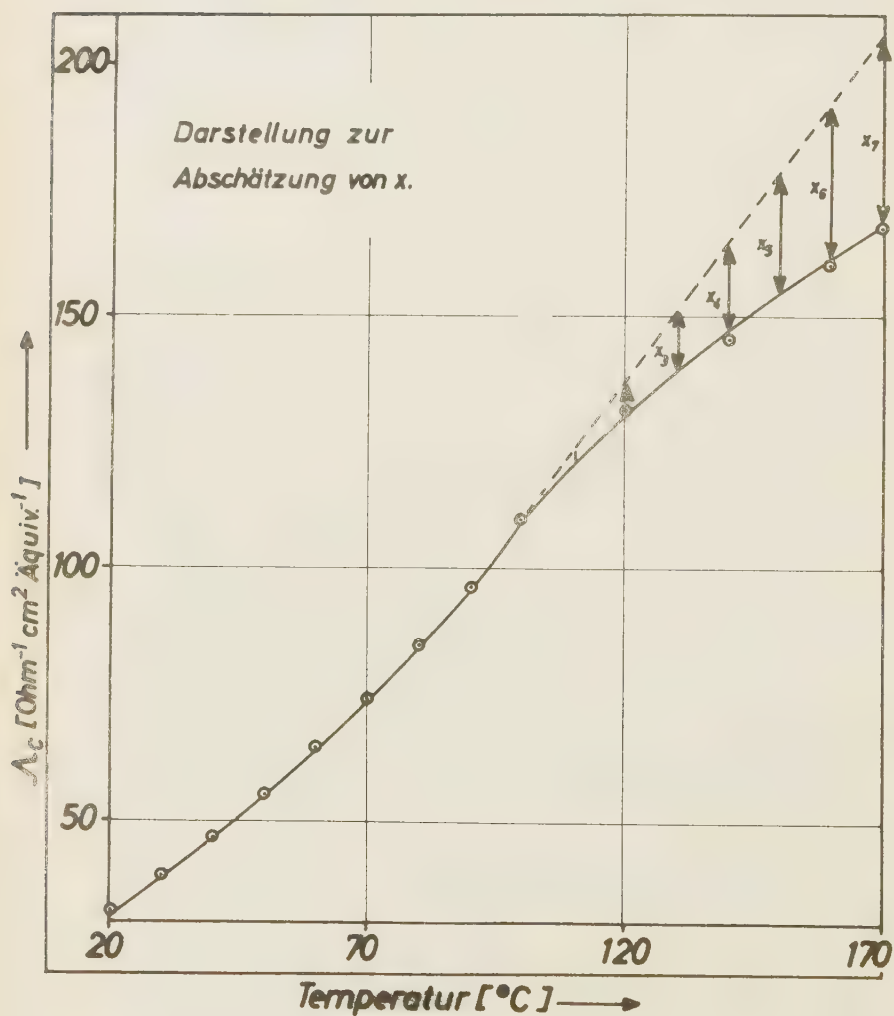
Immerhin kann man eine grobe Abschätzung vornehmen, wenn man die Lagen der Bandenmaxima von $[\text{CrCl}_2(\text{DMSO})_4]^+$ und $[\text{CrCl}_3(\text{DMSO})_3]$ mit den bei den verschiedenen Untersuchungstemperaturen erhaltenen Maxima in Beziehung setzt. Anhand der Tabelle 14 kann man dann abschätzen, daß in der Chromchlorid-Lösung der Konzentration $c = 0,0134\text{m}$ bei 78°C 10%, bei 135°C 30% und bei 168°C 50% des dritten Cl^- -Ions komplex gebunden sind.

Um aus den Leitfähigkeitsmessungen eine Aussage über die Gleichgewichtslage zu erhalten, ist das Vorhandensein einer Bezugskurve, mit der die gemessenen Leitfähigkeiten verglichen werden können, unerlässlich. Diese Bezugskurve müßte die Summe der Beweglichkeiten von $[\text{CrCl}_2(\text{DMSO})_4]^+$ und Cl^- für die drei untersuchten Konzentrationen über den gesamten Temperaturbereich angeben. Sie ist naturgemäß mit $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ in DMSO nicht meßbar. Neben der relativ leicht bestimmbar, bzw. bis 80°C schon bestimmten ⁽¹⁾, Beweglichkeit von Cl^- in DMSO gelang es nicht, die des Komplexions $[\text{CrCl}_2(\text{DMSO})_4]^+$ zu ermitteln. Der Ersatz des ionogenen Cl^- in der bei 20°C vorliegenden Chromchlorid-Lösung durch ClO_4^- hatte zur Folge, daß nach relativ kurzer Zeit ein Teil des komplexgebundenen Cl^- gegen DMSO ausgetauscht wurde. Diese Reaktion machte sich durch Veränderung der Farbe und erhöhte Leitfähigkeit der Lösung bei 20°C bemerkbar.

Es verbleibt demnach nur, den linearen Kurvenverlauf zwischen 80°C und 100°C geradlinig zu extrapolieren, wie es für die verdünnteste der Lösungen ($c = 0,00306\text{m}$) in Abbildung 18 veranschaulicht ist.

Abb.:18 Temperaturabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit.

$\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ ($c=0,00306\text{ m}$) in wasserfr. DMSO



Die Abschätzung nach

$$c_3 = \frac{100 \cdot x_t}{x_t + \lambda_t} \quad (7)$$

wobei c_3 die Konzentration von $[\text{CrCl}_3(\text{DMSO})_3]$ in %, x_t die Strecken zwischen Gerade und Kurve (s. Abbildung 18) und λ_t die bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen Äquivalentleitfähigkeiten sind, ergibt die in Tabelle 17 angegebenen Werte

Tabelle 17 : Nach Gl. (7) ermittelte Lage des Gleichgewichts bei verschiedenen Temperaturen

t [°C]	Konzentration in %	
	$[\text{CrCl}_3(\text{DMSO})_3]$	$[\text{CrCl}_2(\text{DMSO})_4]^+$
110	2	98
120	5	95
130	8	92
140	11	89
150	13	87
160	16	84
170	18	82

Eine Auswertung der auf den zwei verschiedenen Wegen erhaltenen Ergebnisse zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten bei den verschiedenen Temperaturen erschien in Anbetracht der großen Unsicherheit dieser Ergebnisse nicht sinnvoll. Das Vorhaben, mittels EMK-Messungen genauere Aufschlüsse zu erhalten, wurde durch die Versuchsbedingungen

1. ein nichtwässriges Lösungsmittel
2. Messung der Cl^- -Ionenkonzentration
3. Ausschluß von Feuchtigkeit
4. Versuchstemperaturen oberhalb 100°C,
möglichst bis 180°C

zum Scheitern gebracht.

Die Untersuchungen am Gleichgewicht $\text{CrCl}_3\text{-LiCl-DMSO}$ mußten sich, wie leicht einzusehen ist, auf spektralphotometrische Beobachtungen beschränken.

Es zeigt sich, daß bei $20,0^\circ\text{C}$ das Absorptionsspektrum des $\text{CrCl}_3\cdot 5\text{DMSO}$ mit LiCl in DMSO identisch ist mit dem des $\text{CrCl}_3\cdot 5\text{DMSO}$ in reinem DMSO . Wendet man das Massenwirkungsgesetz auf Reaktionsgleichung (6) an

$$K_c = \frac{^c[\text{CrCl}_3(\text{DMSO})_3]}{^c[\text{CrCl}_2(\text{DMSO})_4]^+ \cdot ^c\text{Cl}^-} \quad (8)$$

so geht daraus hervor, daß Zusatz von Cl^- -Ionen keinen Einfluß haben kann, wenn das Gleichgewicht völlig auf der linken Seite liegt ($K_c \approx 0$). Nach den vorangegangenen Ausführungen ist das bei 20°C der Fall. Wird mit steigender Temperatur die Gleichgewichtskonstante größer, müßte sich der Einfluß der Cl^- -Ionenkonzentration sehr stark bemerkbar machen, selbst wenn man annimmt, daß der Aktivitätskoeffizient von Cl^- bei der hohen Konzentration von $c = 3,0 \text{ m}$ nur etwa 0,1 beträgt. - Diese grobe Abschätzung ergibt sich aus der Beobachtung, daß die spezifische Leitfähigkeit einer $3,0 \text{ m LiCl-DMSO}$ -Lösung nur etwa 20 Mal so groß ist wie die einer $0,0134 \text{ m LiCl-DMSO}$ -Lösung, wobei dieser in Näherung der Wert $f = 1$ zukommen soll.

Mit $f = 0,1$ wäre zu erwarten, daß bei 78°C 75%, bei 140°C praktisch 100 % des Chromchlorid in der Form $[\text{CrCl}_3(\text{DMSO})_3]$ vorliegen. Statt dessen findet man bei 78°C 15 %, bei 135°C 60 % und bei 168°C 85 %. Der große Cl^- -Ionenüberschuß bewirkt also nur eine geringe Verschiebung des Gleichgewichtes über die bei $\text{CrCl}_3\cdot 5\text{DMSO}$ in reinem DMSO vorhandene Lage hinaus.

Löst man hingegen $\text{CrCl}_3\cdot 5\text{DMSO}$ in HCl -gesättigtem DMSO , so resultiert eine hellrote Lösung, deren Absorptionsspektrum in den Abbildungen 15 und 16 als Grenzkurve eingezeichnet ist. Für die Annahme, daß die absorbierende Spezies $[\text{CrCl}_3(\text{DMSO})_3]$ ist, sprechen folgende Punkte :

1. Nach den obigen ligandenfeldtheoretischen Darlegungen kann ein Absorptionsspektrum, das langwelliger liegt als das des $[\text{CrCl}_2(\text{DMSO})_4]^+$ -Ions, nur einer chlorreicheren Komplexverbindung zukommen.

2. Die Rotverschiebung gegenüber dem Absorptionsspektrum des $[\text{CrCl}_2(\text{DMSO})_4]^+$ -Ions beträgt etwa 25 m μ . Das ist der halbe Betrag, bei dem sich das Spektrum des $[\text{Cr}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ beim Einbau zweier Cl^- -Liganden unter Bildung des $[\text{CrCl}_2(\text{DMSO})_4]^+$ -Ions nach längeren Wellen verschiebt.
3. Bei den analogen Chloro-aquo-Absorptionsspektren findet man beim Einbau des dritten Cl^- -Liganden ebenfalls eine Verschiebung der Hauptbanden gegenüber denen des $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Ions um 30 bzw. 25 m μ ⁽²¹⁾.

In diesem Zusammenhang ist ein Vergleich mit den Beobachtungen von Elving und Zemel ⁽²¹⁾ interessant. Diese Autoren stellten fest, daß beim Auflösen von grünem $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 5,6 m wässriger Kalziumchlorid-Lösung ein Absorptionsspektrum erhalten wird, das mit dem des $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in reinem Wasser identisch ist. In 12 m Salzsäure hingegen, in der die Cl^- -Ionenkonzentration praktisch die gleiche ist wie in 5,6 m Kalziumchlorid-Lösung, wird eine Rotverschiebung um 30 bzw. 25 m μ gefunden (s. Abbildung 14). Die Verfasser, die dieses Absorptionsspektrum der Komplexverbindung $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ zuordnen, formulieren daraufhin die Bildung der Trichloro-triaquo-chrom(III)-Verbindung aus dem Dichloro-tetraquo-chrom(III)-Komplexion als protonenkatalysierte Reaktion, eine Formulierung, die auch für die Lösung von $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ in HCl-gesättigtem DMSO zutreffen dürfte.

Eine vergleichende Betrachtung der Systeme CrCl_3 -DMSO und CrCl_3 - H_2O ergibt, daß die Verhaltensweise im Hinblick auf Reaktion (6) offenbar ähnlich ist. Bei der Umwandlung der Dichloro-Komplexionen in chlorärmere Verbindungen unterscheiden sich die Systeme jedoch. Bekanntlich wandelt sich bei Raumtemperatur und hinreichender Verdünnung das $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ - über das $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ - in das $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ion um. Bei Temperaturerhöhung oder Cl^- -Ionenzusatz ist die Reaktion rückläufig. In DMSO ist das $[\text{CrCl}_2(\text{DMSO})_4]^+$ -Ion nach den obigen Ausführungen beständig. Eine Umwandlung zu chlorärmeren Verbindungen ist nicht zu beobachten.

5. ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend von der Beobachtung, daß bei der Untersuchung des Lösungsvermögens von Dimethylsulfoxyd gegenüber anorganischen Salzen neuartige Metallsalz-DMSO-Solvate entstehen, sind im ersten Teil der vorliegenden Arbeit Metallsalz-DMSO-Solvate der Übergangsmetalle Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} präpariert und analysiert worden. Diese Verbindungen ähneln im Hinblick auf die Färbigkeit und den Aufbau weitgehend den entsprechenden Hydraten.

Die quantitativen Löslichkeitsuntersuchungen an den Salzen des Ni^{2+} und des Cr^{3+} in Abhängigkeit von der Temperatur ergaben, daß mit steigender Temperatur auch die Löslichkeit zunimmt. Bei diesen Untersuchungen erwies sich das System Nickelchlorid-DMSO als besonders interessant, weil bei $48,5^\circ\text{C}$ eine Bodenkörperumwandlung stattfindet. Die aus den Temperaturabhängigkeiten der Löslichkeiten ermittelten "letzten Lösungswärmen" sind bei nahezu allen Systemen mit 6 bis $7 \text{ kcal}\cdot\text{Mol}^{-1}$ gleich. Lediglich den Systemen $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DMSO}$ -DMSO mit $L = 1 \text{ kcal}\cdot\text{Mol}^{-1}$ und $\text{NiCl}_2 \cdot 8\text{DMSO}$ -DMSO mit $L = 12 \text{ kcal}\cdot\text{Mol}^{-1}$ kommen andere Werte zu.

Die vorgenommenen qualitativen Abbauprobversuche zeigten, daß ähnlich den Hydraten auch die DMSO-Verbindungen eine Vielzahl von verschiedenen Solvaten aufweisen. Besonders bei den Chrom- und bei den Perchloratverbindungen beobachtet man definierte DMSO-Gehalte. Die meisten Halogenide und Nitrate zersetzen sich schon bei relativ niedrigen Temperaturen, was durch die gebrochenen DMSO-Zahlen zum Ausdruck kommt.

Die spektralphotometrischen Untersuchungen der Perchloratverbindungen in DMSO ergaben, daß oktaedrische Komplexionen vom Typ $[\text{M}(\text{DMSO})_6]^{n+}$ neben ClO_4^- -Ionen vorliegen und daß die Absorptionsspektren dieser Verbindungen denen der Hydrate ähnlich sind. Mit Hilfe ligandenfeldtheoretischer Berechnungen ließ sich ermitteln, daß die Feldstärkeparameter Dq von DMSO 8 % bis 13 % kleiner sind als die von H_2O , d.h. daß DMSO ein "schwächerer" Ligand als H_2O ist.

Die Frage nach der Stellung von DMSO in der spektrochemischen Serie ist durch Untersuchungen von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in verschiedenen Lösungsmitteln beantwortet worden. Damit steht DMSO als

recht "schwacher" Ligand zwischen Cl^- und Methanol.

Auch in kristallisierten Perchloratverbindungen dürften oktaedrische Komplexionen vom Typ $[\text{Me}(\text{DMSO})_6]^{n+}$ vorliegen, wie durch einen Vergleich der Absorptionsspektren von Co^{2+} und Ni^{2+} mit den entsprechenden Reflexionsspektren von Cotton und Francis nachgewiesen werden konnte.

In Anbetracht der beachtlichen experimentellen Schwierigkeiten gestatteten die Gleichgewichtsuntersuchungen an den Systemen CrCl_3 -DMSO und CrCl_3 -LiCl-DMSO nur qualitative Aussagen. Es ist als sicher zu werten, daß $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ in DMSO bei $20,0^\circ\text{C}$, unabhängig von seiner Konzentration, als $\text{cis}-[\text{CrCl}_2(\text{DMSO})_4]^+ \text{Cl}^-$ vorliegt. Dieses Komplexion ist über Monate hin beständig. Ein Austausch von Cl^- gegen DMSO war auch bei starker Verdünnung im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht erfaßbar.

Mit steigender Temperatur beobachtet man eine reversible Farbänderung der Chromchlorid-Lösung, wobei nachgewiesen werden konnte, daß sich das bei $20,0^\circ\text{C}$ völlig auf der linken Seite liegende Gleichgewicht nach rechts verschiebt, entsprechend



Die Untersuchungen am System CrCl_3 -LiCl-DMSO ergaben, daß selbst bei hoher Cl^- -Ionenkonzentration ($c = 3,0 \text{ m}$) das Gleichgewicht bei $20,0^\circ\text{C}$ gänzlich auf der linken Seite liegt. Auch bei höheren Versuchstemperaturen verschiebt es sich nicht in dem Maße über das Gleichgewicht von Chromchlorid in reinem DMSO hinaus, wie es nach der Fassung des obigen Gleichgewichtsschemas im Massenwirkungsgesetz zu erwarten wäre.

6. LITERATUR

- (1) W.Schaffernicht, Diplomarbeit, Frankfurt a.M. (1959)
H.L.Schläfer und W.Schaffernicht, Angew. Chem. 72,618(1960)
- (2) F.A.Cotton und R.Francis, J. Amer. chem. Soc. 82,2986(1960)
- (3) W.F.Linke, "Solubilities",Verl.: van Norstrand Comp.
Princetown New Jersey, 4. Ed. (1958)
- (4) Intern. Critical Tables, Vol. 4, Verl.: McGraw Hill
New York, London 1. Ed.(1928)
- (5) M.Pestemer, Angew. Chem. 63,118(1951)
- (6) P.Walden und E.J.Birr, Z.physik. Chem. [A] 144,269(1929)
- (7) H.Lund und J.Bjerrum, Ber. dtach. chem Ges. 64,210(1931)
- (8) N.Bjerrum und L.Zechmeister, Ber. dtach. chem. Ges.
56,897(1923)
- (9) Österreichisches Patent Nr. 182 708 der Vereinigten
Glanzstofffabriken A.G. (1953)
- (10) Stability Constants II, J.Bjerrum, G.Schwarzenbach und
L.G.Sillen, The Chemical Society London, 1958
- (11) H.Hartmann und H.L.Schläfer, Angew. Chem. 66,768(1954)
- (12) H.Hartmann und H.L.Schläfer, Angew. Chem. 70,155(1958)
- (13) W.Moffit und C.J.Ballhausen, Ann. Rev. Physic. Chem.
7,107(1956)
- (14) D.S.McClure, Electronic spectra of molecules and ions in
crystals, in Solid State Physics 2,399 ff(1959)
Acad. Press New York, London 1959
- (15) T.M.Dunn, The visible and ultraviolet spectra of complex
compounds, in J.Lewis und R.G.Wilkins,
Modern Coordination Chemistry,Interscience Publ.,
Inc., New York 1960, S. 229 ff.
- (16) J.Tanabe und S.Sugano, J.physic. Soc. [Japan] 2,753,766(1953)
- (17) E.U.Condon und G.H.Shortley, The theory of atomic spectra,
Cambridge, University Press, London,New York 1951
- (18) Tsuchida, J. chem. Soc. [Japan], 13,388,426,471(1938)
- (19) C.K.Jørgensen, Absorption spectra and chemical bonding in
complexes, Pergamon Press,Oxford,London,
New York,Paris 1962

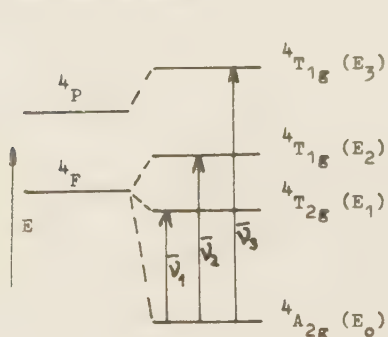
- (20) O.Kling, Diplomarbeit, Frankfurt a.M. (1955)
- (21) P.J.Elving und B.Zemel, J. Amer. chem. Soc. 79,1281(1957)
- (22) R.Kollrack, Diplomarbeit, Frankfurt a.M. (1958)
- (23) D.M.Meek, D.K.Straub und R.S.Drago, J.Amer. chem. Soc.
82,6013(1960)
- (24) F.A.Cotton und R.Francis, J. inorg. a. nucl. Chem. 17,62(196;)
- (25) F.A.Cotton,R.Francis und W.D.Horrocks jr.,
J. physic. Chem. 64,1534(1960)
- (26) L.E.Orgel, An Introduction to Transition-Metal Chemistry,
Ligand-Field Theory
Methuen a. Co Ltd, London, J. Wiley a. Sons, New York
1960
- (27) C.K.Jørgensen, Report to the Xth Solvay Council, Brüssel 1956,
Absorption spectra of complexes with unfilled d-shells;
Energy levels of complex and gaseous ions.
J.Gjellerups Forlag, Kopenhagen 1957

7. ANHANG

Unter Verwendung der von Tanabe und Sugano (16) für die Term-lagen angegebenen Matrixelemente lassen sich die Feldstärkeparameter Dq bzw. die Racah-Parameter B und C für Liganden aus den Absorptionsspektren der oktaedrischen Übergangsmetall-Komplexverbindungen Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} ermitteln.

Für die im folgenden einzeln behandelten Zentralionen ist jeweils ein vereinfachtes Schema angegeben, das die Terme des freien Metallions und die bei Einschaltung des oktaedrischen Ligandenfeldes daraus hervorgehenden Folgeterme enthält. Jedem der Folgeterme ist ein Energiewert zugeordnet, aus dem durch Differenzbildung mit dem Wert des Grundterms (Übergang) die Bandenlagen der Absorptionsspektren erhalten werden können. Die Parameter Dq und B sind, sofern sie nicht direkt angegeben werden können, solange zu variieren, bis die berechneten Bandenlagen mit den gemessenen weitgehend übereinstimmen.

1. $Cr^{3+} (3d^3)$



Die Terme 4F und 4P des freien Cr^{3+} -Ions spalten bei Einschalten eines oktaedrischen Ligandenfeldes in nebenstehender Weise auf. Die Lage der Folgeterme auf der Energieskala erhält man aus folgenden Beziehungen :

$$\begin{aligned} \text{für } {}^4A_{2g} \quad E_0 &= -12Dq - 15B \\ \text{für } {}^4T_{2g} \quad E_1 &= -2Dq - 15B \end{aligned}$$

Die Energiewerte E_2 und E_3 der ${}^4T_{1g}$ -Terme erhält man aus der Determinante :

$$\begin{vmatrix} -2Dq - 3B - E & 6B \\ 6B & 8Dq - 12B - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\text{zu: } E_3, E_2 = 3Dq - 7,5B \pm \sqrt{(3Dq - 7,5B)^2 + (4Dq)^2}$$

Mit $E_1 - E_0 = 10Dq$ läßt sich der Dq -Wert sofort angeben. Dem Übergang ${}^4A_{2g}$ nach ${}^4T_{2g}$ entspricht im Absorptionsspektrum die langwellige Hauptbande. Es ist der reziproke Wert der Wellenlänge in cm^{-1} des Bandenmaximums zu bilden und durch 10 zu dividieren.

Zur Ermittlung von B besteht grundsätzlich die Möglichkeit, die Differenz der Wurzeln der quadratischen Gleichung zu bilden und nach B aufzulösen

$$B = 0,4Dq + \sqrt{-0,284Dq^2 + 0,00444A^2}$$

wobei $A = E_3 - E_2$ ist, d.h. der Abstand der Banden II und III von einander. In vielen Fällen versagt jedoch dieser Weg - so auch beim $[\text{Cr}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ -Ion - weil die zur Bestimmung von B erforderliche dritte Bande bereits unter dem UV-Anstieg liegt und in ihrer Lage nicht ermittelt werden kann. Es verbleibt dann nur, angenommene B -Werte in die aus der Determinante hervorgegangene quadratische Gleichung einzusetzen und solange zu variieren, bis die errechneten Bandenlagen mit den gemessenen übereinstimmen. Dabei ist es zweckmäßig, orientierende Rechnungen mit bekannten B -Werten anderer, ähnlicher Liganden durchzuführen.

Die folgende Tabelle gibt die gemessenen und mit verschiedenen B -Werten errechneten Bandenlagen wieder.

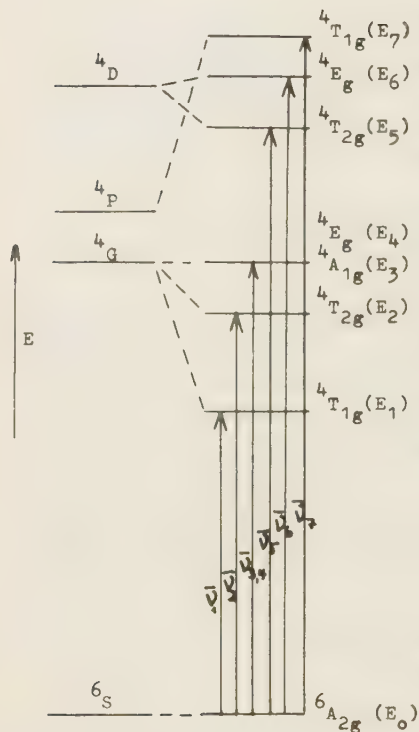
Wellenzahl	gemessen	$Dq = 1587$				
		$B = 750$	$B = 700$	$B = 690$	$B = 680$	$B = 670$
$\bar{\nu}_1$	15870	15870	15870	15870	15870	15870
$\bar{\nu}_2$	22522	23024	22688	22618	22548	22477
$\bar{\nu}_3$	-	35836	35422	35342	35262	35183

Die gemessenen Bandenlagen werden am besten erreicht mit:

$$Dq = 1587, B = 680. [\text{cm}^{-1}]$$

Die analogen Werte für H_2O sind: $Dq = 1740, B = 725. [\text{cm}^{-1}]$

2. $\text{Mn}^{2+} (3d^5)$



Die Auswertung der Absorptionsspektren der Mn^{2+} -Komplexionen gestaltet sich schwieriger als die der Cr^{3+} -Ionen. Der Feldstärkeparameter Dq kann nicht unmittelbar aus dem Absorptionsspektrum entnommen werden. Außerdem sind die Gleichungen zur Errechnung der Termnagen auf der Energieskala zum Teil dritten Grades, so daß der Rechenaufwand erheblich größer ist.

Die Energiewerte der in der nebenstehenden Skizze enthaltenen Folgeterme erhält man aus folgenden Beziehungen :

$$\text{für } {}^6A_{1g} \quad E_0 = -35B$$

$$\text{für } {}^4A_{1g} \quad E_3 = -25B + 5C$$

für die ${}^4T_{1g}$ -Terme (der aus 4F hervorgehende ${}^4T_{1g}$ -Term mit dem höchsten Energiewert ist in der verkürzten Skizze nicht enthalten)

$$\text{I} \quad \begin{vmatrix} -10Dq - 25B + 6C - E & -3\sqrt{2}B & C \\ -3\sqrt{2}B & -16B + 7C - E & -3\sqrt{2}B \\ C & -3\sqrt{2}B & 10Dq - 25B + 6C - E \end{vmatrix} = 0$$

für die ${}^4T_{2g}$ -Terme (der aus 4E hervorgehende Term ist im obigen Schema nicht enthalten)

$$\text{II} \quad \begin{vmatrix} -10Dq - 17B + 6C - E & 6\sqrt{B} & 4B + C \\ -\sqrt{6}B & -22B + 5C - E & -6\sqrt{B} \\ 4B + C & 6\sqrt{B} & 10Dq - 17B + 6C - E \end{vmatrix} = 0$$

für die 4E_g -Terme

$$\text{III} \quad \begin{vmatrix} -22B + 5C - E & -2\sqrt{3} B \\ -2\sqrt{3} B & -21B + 5C - E \end{vmatrix} = 0$$

Zur Vereinfachung der Determinanten läßt sich in guter Näherung

$$C = 4,0 B \quad (19)$$

setzen. Damit erhält man die Determinanten I bis III in folgender vereinfachter Form.

$$\text{Ia} \quad \begin{vmatrix} -10Dq - B - E & -3\sqrt{2} B & 4B \\ -3\sqrt{2} B & 12B - E & -3\sqrt{2} B \\ 4B & -3\sqrt{2} B & 10Dq - B - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\text{IIa} \quad \begin{vmatrix} -10Dq + 7B - E & \sqrt{6} B & 8B \\ -\sqrt{6} B & -2B - E & -\sqrt{6} B \\ 8B & \sqrt{6} B & 10Dq + 7B - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\text{IIIa} \quad \begin{vmatrix} -2B - E & -2\sqrt{3} B \\ -2\sqrt{3} B & -B - E \end{vmatrix} = 0$$

Die Lösungen der Determinanten Ia und IIa sind kubische Gleichungen, für deren Weiterbehandlung das Cardan'sche Schema erforderlich ist.

Eine kubische Gleichung der allgemeinen Form

$$E^3 + aE^2 + bE + c = 0$$

wird mit

$$E = y - \frac{a}{3}$$

substituiert, so daß die reduzierte Form

$$y^3 - y\left(\frac{a^2}{3} - b\right) + \frac{2a^3}{27} - \frac{ab}{3} + c = 0$$

erhalten wird. Der Vergleich mit der allgemeinen kubischen Gleichung ohne quadratisches Glied

$$y^3 - py + q = 0$$

zeigt, daß

$$p = \frac{a^2}{3} - b \quad \text{und} \quad q = \frac{2a^3}{27} - \frac{ab}{3} + c$$

ist. Die Diskriminante D

$$D = \left(\frac{q}{2}\right)^2 - \left(\frac{p}{3}\right)^3$$

ist bei den vorliegenden Betrachtungen stets kleiner als Null, da die kubischen Lösungen drei reelle Lösungen haben müssen. Es braucht also nur das Lösungsschema für $D < 0$ weiter verfolgt zu werden.

Über die Vorschrift

$$\cos B = \frac{-\frac{q}{2}}{\sqrt{\left(\frac{p}{3}\right)^3}}$$

ist B und $\frac{B}{3}$ zu bestimmen. Die drei Wurzeln der Gleichung sind dann

$$y_1 = 2\sqrt{\frac{p}{3}} \cos \frac{B}{3}$$

$$y_2 = 2\sqrt{\frac{p}{3}} \cos \left(\frac{B}{3} + 120^\circ\right) = -2\sqrt{\frac{p}{3}} \cos \left(60^\circ - \frac{B}{3}\right)$$

$$y_3 = 2\sqrt{\frac{p}{3}} \cos \left(\frac{B}{3} + 240^\circ\right) = -2\sqrt{\frac{p}{3}} \cos \left(60^\circ + \frac{B}{3}\right)$$

Über die oben durchgeführte Substitution erhält man aus den y_k -Werten die drei gesuchten E_k -Werte

$$E_k = y_k - \frac{a}{3} \quad \text{für } k = 1, 2, 3.$$

Die aus Determinante Ia hervorgehende Gleichung lautet

$$\text{Ib} \quad E^3 - 10BE^2 - E(75B^2 + 100Dq^2) + 1200BDq^2 = 0$$

Für $\frac{p}{3}$ und $\frac{q}{2}$ erhält man

$$\frac{p}{3} = 36,1B^2 + 33,3Dq^2 \quad \text{und} \quad \frac{q}{2} = 438,5BDq^2 - 162B^3$$

Aus Determinante IIa resultiert die kubische Gleichung

$$\text{IIb} \quad E^3 - 12BE^2 - E(31B^2 + 100Dq^2) - 200BDq^2 - 18B^3 = 0$$

Die Werte für $\frac{p}{3}$ und $\frac{q}{2}$ sind

$$\frac{p}{3} = 29,7B^2 + 33,3Dq^2 \quad \text{und} \quad \frac{q}{2} = -135B^3 - 300BDq^2$$

Aus Determinante IIIa geht die quadratische Gleichung

$$\text{IIIb} \quad E^2 + 3BE - 10B^2 = 0$$

mit den Lösungen

$$E_{4,6} = -B(1,5 \pm 3,5)$$

hervor.

Bei der Bestimmung der Parameter kann man sich die Tatsache zunutze machen, daß die aus Gleichung IIIb bestimmbaren E_g -Terme nur von B abhängig sind. Die Wellenzahlen der diesen Termen entsprechenden Absorptionsbanden sind 30B bzw. 37B. Durch Mitteln der Ergebnisse erhält man einen B-Wert, den man den weiteren Rechnungen zugrunde legen kann. Der Parameter Dq ist durch Ausprobieren zu ermitteln.

In der folgenden Tabelle sind die gemessenen und mit verschiedenen Dq-Werten berechneten Bandenlagen zusammengestellt.

Wellen- zahl	gemessen	B = 820			
		Dq = 780	Dq = 760	Dq = 740	Dq = 720
$\bar{\nu}_1$	19600	19040	19130	19320	19720
$\bar{\nu}_2$	23584	23910	24040	24166	24735
$\bar{\nu}_3$	25906	24600	24600	24600	24600
$\bar{\nu}_4$	25188	24600	24600	24600	24600
$\bar{\nu}_5$	27932	27543	27564	27595	27303
$\bar{\nu}_6$	29154	30340	30340	30340	30340

sich auch die Termschemata der Komplexionen weitgehend. Es sind lediglich die Terme ${}^4A_{2g}$ und ${}^4T_{1g}$ gegeneinander vertauscht.

Die Energiewerte für die vier Terme erhält man aus folgenden Beziehungen :

$$\begin{aligned} \text{für } {}^4T_{2g} \quad E_1 &= 2Dq - 15B \\ \text{für } {}^4A_{2g} \quad E_2 &= 12Dq - 15B \end{aligned}$$

für die ${}^4T_{1g}$ -Terme

$$\begin{vmatrix} 2Dq - 3B - E & 6B \\ 6B & -8Dq - 12B - E \end{vmatrix} = 0$$

Aus dieser Determinante resultiert die quadratische Gleichung

$$E^2 + E(6Dq + 15B) - 16Dq^2 = 0$$

mit den Lösungen

$$E_{0,3} = -(3Dq + 7,5B) \pm \sqrt{(3Dq + 7,5B)^2 + (4Dq)^2}$$

Die Bestimmung von Dq durch Bildung der Differenz zwischen E_2 und E_1 ($10Dq$) ist beim Co^{2+} im Gegensatz zum Cr^{3+} nicht möglich, weil die dem Übergang ${}^4T_{1g}$ nach ${}^4A_{2g}$ entsprechende Absorptionsbande nicht isoliert ist. Die im Absorptionsspektrum von $Co(ClO_4)_2 \cdot 8DMSO$ in DMSO bei $535 \text{ m}\mu$ liegende Hauptbande stellt tatsächlich die Überlagerung zweier Banden dar, die den Übergängen ${}^4T_{1g}$ nach ${}^4A_{2g}$ und ${}^4T_{1g}$ nach ${}^4T_{1g}$ zukommt. Die Zerlegung der Bande in die Teilbanden gibt zwar einen ersten Anhaltswert für Dq, jedoch ist ein Ausprobieren in der hergebrachten Weise zur genauen Ermittlung der Parameter unerlässlich.

In der folgenden Tabelle sind die Dq- und B-Werte, die den Rechnungen zugrunde gelegt sind, angegeben und die damit errechneten Bandenlagen den gemessenen gegenübergestellt.

Wellen- zahl	gemessen	Dq = 820		Dq = 830	Dq = 840	Dq = 860
		B = 970	B = 920	B = 920	B = 900	B = 950
$\bar{\nu}_1$	7407	7040	7115	7208	7116	7475
$\bar{\nu}_2$	-	15230	15305	15508	15516	16075
$\bar{\nu}_3$	20325	20440	19840	19916	19532	20600

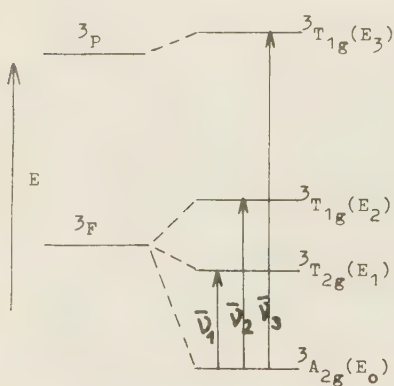
Wellen- zahl	gemessen	Dq = 850				Dq = 890
		B = 920	B = 940	B = 950	B = 970	B = 950
$\bar{\nu}_1$	7407	7100	7380	7385	7375	7745
$\bar{\nu}_2$	-	15600	15880	15885	15875	16645
$\bar{\nu}_3$	20325	19802	20360	20520	20800	20840

Die gemessenen Bandenlagen werden am besten erreicht mit :

$$Dq = 850, B = 940 \text{ [cm}^{-1} \text{]}$$

Die analogen Werte für H_2O sind : $Dq = 930, B = 970 \text{ [cm}^{-1} \text{]}$

5. $\text{Ni}^{2+} (3d^8)$



Die Terme 3F und 3P des freien Ni^{2+} -Ions spalten bei Einschaltung eines oktaedrischen Ligandenfeldes in nebenstehender Weise auf. Die Lage der Folgeterme auf der Energieskala erhält man aus den Beziehungen :

$$\text{für } {}^3A_{2g} \quad E_0 = -8B - 10Dq$$

$$\text{für } {}^3T_{2g} \quad E_1 = -8B$$

für die ${}^3T_{1g}$ -Terme aus der Determinante

$$\begin{vmatrix} -5B + 10Dq - E & 6B \\ 6B & 4B - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\text{mit } E_{2,3} = 5Dq - 0,5B \pm \sqrt{(5Dq - 0,5B)^2 + 56B^2 - 40BDq}$$

Mit $E_1 - E_0 = 10Dq$ erhält man den Wert für Dq unmittelbar aus der langwelligen Hauptbande, wenn man deren Wellenzahl in cm^{-1} durch 10 dividiert.

Einen ersten Anhaltswert für B kann man bekommen, wenn man die Differenz der Wurzeln der quadratischen Gleichung gemäß

$$B = 0,4Dq + \sqrt{-0,284Dq^2 + 0,00444A^2}$$

bildet, wobei A der Abstand der mittleren zur kurzwelligen Hauptbande in cm^{-1} ist. Zur genaueren Bestimmung sind jedoch Rechnungen mit einigen um den Anhaltswert herum liegenden B -Werten durchzuführen und die Ergebnisse mit den Meßwerten zu vergleichen.

Wellenzahl	gemessen	$Dq = 781$				
		$B = 950$	$B = 940$	$B = 920$	$B = 910$	$B = 900$
$\bar{\nu}_1$	7813	7810	7810	7810	7810	7810
$\bar{\nu}_2$	12987					
	14300	13130	13106	13090	13086	13062
$\bar{\nu}_3$	24096	24550	24424	24140	23994	23868

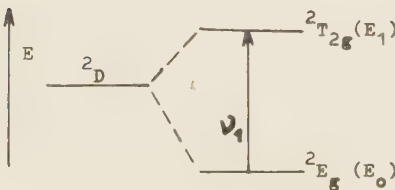
Die gemessenen Werte werden am besten erreicht mit:

$$Dq = 781, B = 920 [\text{cm}^{-1}]$$

Die analogen Werte für H_2O sind : $Dq = 850, B = 940 [\text{cm}^{-1}]$

6. $\text{Cu}^{2+} (3d^9)$

Der Grundterm des freien Cu^{2+} -Ions ist ein 2D -Term, der im oktaedrischen Ligandenfeld in zwei Folgeterme aufspaltet. Legt man den Ursprungsterm in den Nullpunkt der Energieskala, so erhält man für die Folgeterme die Energiewerte :



$$\begin{aligned} \text{für } {}^2E_g & E_0 = -6Dq \\ \text{für } {}^2T_{2g} & E_1 = +4Dq \end{aligned}$$

Mit $E_1 - E_0 = 10Dq$ erhält man den Dq -Wert sofort aus der Lage der einzigen Hauptbande.

$$Dq = 1190 [\text{cm}^{-1}]$$

Der analoge Wert für H_2O ist : $Dq = 1260 [\text{cm}^{-1}]$

Am 6. Mai 1931 wurde ich, Hans Peter Opitz, als Sohn des Werkzeugschlossers Arthur Opitz und seiner Ehefrau Frieda, geb. Ludewig, in Freiburg in Schlesien geboren.

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule in Bad Altheide, Kreis Glatz, besuchte ich bis Ende 1944 die Mittelschule in Glatz.

Im März 1946 mußten meine Eltern und ich Schlesien verlassen. Wir wurden in Iserlohn/Westfalen angesiedelt.

Dort besuchte ich zunächst weiterhin die Mittelschule. Zu Ostern 1949 wechselte ich zum Märkischen Gymnasium in Iserlohn über, an dem ich im März 1952 meine Reifeprüfung bestand.

Im Wintersemester 1952/53 begann ich mein Chemiestudium an der Philosophisch-Theologischen Hochschule in Bamberg. Am 12. März 1955 legte ich in Bamberg meine Diplomchemiker-Vorprüfung ab.

Nach einem zweisemestrigen Studium an der Universität zu Erlangen erhielt ich zum Sommersemester 1956 die Zulassung zum Chemiestudium an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main. Im Sommersemester 1957 begann ich unter Leitung von Herrn Priv. Doz. Dr. H.L.Schläfer am Institut für Physikalische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität meine Diplomarbeit, die ich ein Jahr später abschließen konnte. Am 21. Oktober 1958 bestand ich meine Diplomchemiker-Hauptprüfung.

Die sich daran anschließende Dissertation wurde ebenfalls unter Leitung von Herrn Priv. Doz. Dr. H.L.Schläfer angefertigt.

Am 2. August 1957 heiratete ich meine Frau Gisela, geb. Sodenkamp. Am 27. November 1960 wurde unsere Tochter Heike und am 26. Januar 1962 wurde unsere zweite Tochter Christina geboren.

Herrn Professor Dr. H.L.Schläfer, meinem sehr verehrten Lehrer, bin ich für Hilfe und vielfältige Bemühungen, die vorliegende Arbeit zu fördern, zu großem Dank verpflichtet.

Dem Direktor des Instituts für Physikalische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Herrn Professor Dr. H.Hartmann, danke ich dafür, daß die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit mit den Mitteln des Instituts ausgeführt werden konnten.

Weiterhin danke ich der Firma Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A.G. Wesseling für die Unterstützung der Arbeit.

